Stanford University Library
NOV 16 1904

Ueber
Derivate des Tridecans und Pentadecans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Erik Hastings Green

aus

Providence, Rhode Island.
(U. S. A.)

Heidelberg.
Buchdruckerei von Karl Rössler.
1903.

To the Memory of my Father

Arnold Green.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0121

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Krafft, auf dessen Anregung die Arbeit unternommen und in dessen Laboratorium dieselbe ausgeführt wurde, für seinen wohlwollenden Rat und seine gütige, allzeit bereitwillige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Obschon über die rein aliphatischen und die rein aromatischen Ketone sehr ausgedehnte und gründliche Untersuchungen vorliegen, sind die gemischten fettaromatischen Ketone von dem Typus Aryl—CO—Alphyl mit Ausnahme der niederen Glieder der Reihe sehr wenig bekannt. Dies wird um so merkwürdiger, wenn man die wunderbare Reaktionsfähigkeit des ersten Gliedes der Reihe, des Acetophenon, in Betracht zieht, welches so viele synthetische Reaktionen von grossem theoretischen und praktischen Interesse eingeht. Auch Propiophenon und Butyrophenon sind das Thema einiger interessanter Untersuchungen gewesen. Jedoch die Reaktionen und Derivate der höheren Glieder dieser Reihe und namentlich derjenigen, deren Alphylgruppen mehr als neun Kohlenstoffatome enthalten, sind nur in wenigen Fällen studiert worden.

Die fettaromatischen Ketone, welche Phenyl-, Tolyl- und Xylylreste mit normalen offenen Ketten von elf, fünfzehn und siebzehn Kohlenstoffatomen verbunden enthalten, sind hauptsächlich durch die Untersuchungen von Krafft [1]) bekannt, der die betreffenden Benzolkohlenwasserstoffe mit den höheren Fettsäurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensierte.

Schroemgens [2]) und später Claus [3]) haben das Verhalten einiger höherer fettaromatischer Ketone gegen Hydroxylamin

1) Krafft, Ber. 21, 2266.
2) Schroemgens, Dissert. Heidelberg 1891.
3) Claus, Journal f. prakt. Chemie (1892) 45, 384.

untersucht. Claus zeigte, dass die höheren Glieder der Reihe den niederen darin ähnlich sind, dass sie keine isomeren Oxime, sondern nur je ein einziges geben, dass aber die höheren Ketoxime sich nicht, wie die niederen, mit Alkalihydroxyden zu salzartigen wasserlöslichen Körpern verbinden. Schroemgens war es gelungen, einige der hochmolekularen Ketoxime zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren. Er untersuchte auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentadecylparatolylketon

$$CH_3—C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

und fand, dass das Produkt nicht das entsprechende Ketonchlorid sondern eine ungesättigte Monochlorverbindung von der Formel $CH_3—C_6H_4—CCl=CH—(CH_2)_{13}—CH_3$ war.

Weiter mag bemerkt sein, dass bisher nur die Anfangsglieder zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduziert worden sind.

Im chemischen Verhalten also scheinen die höheren fettaromatischen Ketone den niederen teilweise zu ähneln, während zum Teil Verschiedenheiten hervortreten; und da die Reihe eine homologe ist, ist jeder Unterschied zwischen den einzelnen Gliedern eine Funktion des Molekulargewichts der aliphatischen Seitenkette.

Der Zweck vorliegender Untersuchungen bestand nun darin, den chemischen und physikalischen Einfluss von sehr langen offenen Kohlenstoffketten in höheren fettaromatischen Ketonen und deren Derivaten zu bestimmen.

Theoretischer Teil.

Gleichwertigkeit zwischen Phenyl- und Pentadecylrest in gewissen Verbindungen.

Wie schon erwähnt, sind bisher die höheren fettaromatischen Ketone nicht zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduziert worden. Jedoch bietet die Reduktion keine besonderen Schwierigkeiten, wenn Lösungen der Ketone in feuchtem Aether mit Natrium versetzt werden unter den Vorsichtsmassregeln, die Norris[1]) und ich schon früher für die Reduktion des Methyläthylketon als zweckmässig gefunden haben. Auf diese Weise gaben Pentadecylphenylketon

$$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31}$$

und Pentadecylparatolylketon $CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$ die entsprechenden Karbinole, welche bei 63°—64° bezw. 48°—49° schmolzen. Beide reagieren leicht mit heissem Essigsäureanhydrid, jedoch habe ich nur den Pentadecylphenylkarbinolessigester in reinem Zustande erhalten können. Er schmilzt bei 40°—41°.

Wenn man nun diese Pentadecylphenylverbindungen mit den wohlbekannten analogen Diphenylderivaten vergleicht, so sieht man, dass die Schmelzpunkte der analogen Glieder ganz nah bei einander liegen.

	Smp.
Pentadecylphenylcarbinol	63°—64°
Diphenylcarbinol	68°
Pentadecylphenylcarbinolessigester .	40°—41°
Diphenylcarbinolessigester . . .	41,5°
Pentadecylparatolylcarbinol . . .	48°—49°
Phenylparatolylcarbinol	52°

1) Norris und Green, Amer. chem. Journ. 26, 293.

Diese Uebereinstimmung führte zu einer weiteren Vergleichung anderer bekannter Verbindungen der beiden Reihen. Das Resultat ist eine überraschend allgemeine Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der Diphenylmethanderivate mit denjenigen der analogen Pentadecylphenylmethanverbindungen, wie die folgende Tabelle zeigt.

	Smp.
$C_6H_5—CHOH—C_{15}H_{31}$	63°—64°
$C_6H_5—CHOH—C_6H_5$	68°
$C_6H_5—CH(O—CO—CH_3)—C_{15}H_{31}$	40°—41°
$C_6H_5—CH(O—OC—CH_3)—C_6H_5$	41,5°
1-4-$CH_3—C_6H_4—CHOH—C_{15}H_{31}$	48°—49°
1-4-$CH_3—C_6H_4—CHOH—C_6H_5$	52°
$C_6H_5—CH_2—C_{15}H_{31}$	27°
$C_6H_5—CH_2—C_6H_5$	27°
1-3-5-6-$(CH_3)_3—C_6H_2—CH_2—C_{15}H_{31}$	40°
1-3-5-6-$(CH_3)_3—C_6H_2—CH_2—C_6H_5$	36°
1-3-5-6-$(CH_3)_3—C_6H_2—CO—C_{15}H_{31}$	35°
1-3-5-6-$(CH_3)_3—C_6H_2—CO—C_6H_5$	36°
$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31}$	59°
$C_6H_5—CO—C_6H_5$	48,5°
1-4-$CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$	60°
1-4-$CH_3—C_6H_4—CO—C_6H_5$	59°—60°
1-4-$HO—C_6H_4—CH_2—C_{15}H_{31}$	77,5°
1-4-$HO—C_6H_4—CH_2—C_6H_5$	84°
1-4-$CH_3—O—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$	70,5°
1-4-$CH_3—O—C_6H_4—CO—C_6H_5$	62°—63°

Die Uebereinstimmung ist also in den meisten Fällen eine sehr gute und scheint eine höchst merkwürdige physikalische Gleichwertigkeit der grossen offenen Pentadecyl-

kette mit dem cyklischen Phenylreste anzudeuten. Es ist ferner interessant, dass selbst die denkbar einfachsten Verbindungen des Phenyl- und Pentadecylrestes, nämlich diejenigen mit Wasserstoff, beinahe denselben Schmelzpunkt besitzen.

		Smp.
Pentadecan	$C_{15}H_{31}—H$	10°.
Benzol	$C_6H_5—H$	6°.

Ein Blick auf die obigen Ziffern zeigt, dass hier eine Uebereinstimmung in gewissen physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt) bei Derivaten von zwei Radikalen vorhanden ist, welche in allen chemischen Eigenschaften weit von einander entfernt sind.

Bei stickstoffhaltigen Derivaten zeigt sich diese Uebereinstimmung nicht. Da bisher keine stickstoffhaltigen Pentadecylphenylmethanderivate von feststehender Konstitution bekannt waren, habe ich es in vorliegender Arbeit unternommen eine Anzahl solcher darzustellen und konnte in keinem Falle eine Uebereinstimmung der Schmelzpunkte mit denjenigen der entsprechenden Diphenylverbindungen wahrnehmen. Jedoch bleibt, wenn man von den Stickstoffderivaten absieht, die Uebereinstimmung der beiden Reihen in der erwähnten Beziehung merkwürdig genug, und möchte ich mir erlauben, diese Tatsache in der folgenden Regel auszudrücken:

„In dem Diphenylmethan und seinen stickstofffreien Derivaten kann ein Phenylrest durch eine normale offene Kette von 15 Kohlenstoffatomen ersetzt werden, ohne dass wesentliche Aenderung gewisser physikalischer Eigenschaften (Schmelzpunkt) eintritt".

Zu dieser Regel habe ich eine einzige Ausnahme gefunden. Diese Ausnahme stellt der Aethyläther des Pentadecylparaoxyphenylketons $C_2H_5—O—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$ dar, dessen Schmelzpunkt nach Krafft[1]) bei 69° liegt, während der Schmelzpunkt des entsprechenden Parabenzoylphenetols $C_2H_5—O—C_6H_4—CO—C_6H_5$ nach Gattermann[2]) bei 38°—39°

1) Krafft, Ber. 21, 2266.

2) Gattermann, Ber. 23, 1206.

liegt. Dieser grosse Unterschied in den Schmelzpunkten ist um so merkwürdiger, als die zwei entsprechenden Methyläther nur eine Differenz von 8° aufweisen.

	Smp.
$CH_3—O—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$	70,5°
$CH_3—O—C_6H_4—CO—C_6H_5$	62°—63°

Dies veranlasste mich, die Schmelzpunkte der beiden Aethyläther nochmals an ganz reinen Präparaten festzustellen.

Das Pentadecylparaäthoxyphenylketon, das ich mir aus Palmitylchlorid und Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid herstellte, schmolz in Uebereinstimmung mit der Angabe von Krafft bei 69°. Das Parabenzoylphenetol, welches ich aus Benzoylchlorid und Phenetol nach der Vorschrift von Gattermann gewann, und dessen Siedepunkt unter 40 mm Druck bei 242° lag — genau wie von Klages[1]) angegeben ist — schmolz jedoch, wenn es durch mehrmalige Umkrystallisation gereinigt war, bei 43,5°—44,5°, also ein klein wenig höher als von Gattermann beobachtet worden ist.

Es liegt also in diesen zwei Aethern in der Tat eine Ausnahme zur oben erwähnten Regel vor.

Die Funkenlichterscheinungen der höheren fett-aromatischen Ketone und ihrer Derivate.

Vor einiger Zeit hat Krafft[2]) beobachtet, dass den höheren Homologen des Acetophenon dem Palmitylbenzol und Palmitylparatoluol,

$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31}$ und $CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{31}$,

wie auch den entsprechenden Stearylverbindungen die merkwürdige Erscheinung eigen ist, dass grössere nach dem Schmelzen wieder erstarrte Stücke beim Zerbrechen oder Zerstossen deutliches blaugrünes phosphorescenzartiges „Funkenlicht“ ausstrahlen.

1) Klages und Allendorf, Ber. 31, 1001. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist von diesem Forscher nicht angegeben, sondern nur der Siedepunkt.

2) Krafft, Ber. 21, 2266.

Um das Phänomen gut beobachten zu können, wurden die Ketone in einer Porzellanschale geschmolzen, alsdann durch Eintauchen der Schale in kaltes Wasser so rasch als möglich wieder zum Erstarren gebracht. Die so erhaltenen Krystallmassen gaben beim Zerbrechen, wie auch beim Zerstossen die oben erwähnte, eigentümliche Lichterscheinung. Später hat Schroemgens[1]) dieselbe Eigentümlichkeit beim Laurylbenzol $C_6H_5—CO—C_{11}H_{23}$ und Laurylparatoluol

$$CH_3—C_6H_7—CO—C_{11}H_{23}$$

beobachtet. Die beiden Glieder der Phenylalphyl und Paratolylalphylketone, welche dreizehn Kohlenstoffatome in der aliphatischen Kette besitzen, waren bisher unbekannt. Es ist mir gelungen, diese Lücke zu füllen, indem ich Tridecylphenylketon $C_6H_5—CO—C_{13}H_{27}$ und Tridecylparatolylketon $CH_3—C_6H_4—CO—C_{13}H_{27}$ aus Myristylchlorid und Benzol, bezw. Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellte. Die beiden neuen Ketone zeigten genau wie die anderen schon erwähnten die Fähigkeit, beim Zerbrechen oder Zerstossen blaugrünes Funkenlicht zu erzeugen. Diese Eigenschaft ist daher bei den höheren fettaromatischen Ketonen allgemein; bei denjenigen, die weniger als elf Kohlenstoffatome in der Fettkette besitzen, ist sie jedoch nicht beobachtet worden. Wie bekannt zeigen die höheren Homologen des Benzols, z. B. Hexadecylbenzol $C_6H_5—CH_2—C_{15}H_{31}$, die Eigenschaft der Funkenlichterzeugung nicht. Es erschien mir nun interessant zu untersuchen, welche Derivate dieser Ketone die Erscheinung zeigen. Da von solchen Derivaten bisher nur wenige bekannt sind, unternahm ich die Neudarstellung einer Anzahl derselben. Eine Prüfung dieser auf ihre Fähigkeit Funkenlicht zu erzeugen ergab, dass bei denjenigen der untersuchten Ketone die Erscheinung beibehalten wird, bei denen ein Wasserstoffatom der Arylgruppe durch Alkyl- oder Oxalkylreste ersetzt ist. Alle übrigen untersuchten Substitutionsprodukte zeigten das Phänomen nicht.

---

1) Schroemgens, Dissert. Heidelberg 1891.

Verhalten der höheren fettaromatischen Ketone gegen Brom.

Die Einwirkung von Brom auf die niederen fettaromatischen Ketone ist schon häufig untersucht worden. Emmerling und Engler[1]) bromierten Acetophenon und fanden, dass das Halogen bei gewöhnlicher Temperatur sowohl den Wasserstoff des Phenylrestes sowie auch den des Methylrestes substituierte; sie erhielten als Produkte der Reaktion Bromacetophenon $C_6H_5—CO—CH_2Br$ und auch Acetobromphenon $C_6H_4Br—CO—CH_3$. Hunnius[2]) dagegen erhielt durch Einwirkung äquimolekularer Mengen Brom und Acetophenon in Schwefelkohlenstofflösung nur das Bromacetophenon. Staedel und Kleinschmidt[3]) hatten dasselbe Resultat. Kürzlich fanden Hoedt[4]) und Stern[5]), dass beim Hinzufügen von Brom zu Schwefelkohlenstofflösungen von Propyltolylketon und auch Hexylphenylketon sofort Reaktion eintrat, wobei Monobromderivate der betreffenden Ketone resultierten, bei denen das Bromatom in der Alphastellung zur Carbonylgruppe sich befindet. Hoedt zeigte weiter, dass die entstandenen Monobromketone bei 200° leicht mit verdünnter Kalilauge reagieren und die entsprechenden ungesättigten Ketone liefern.

Die Einwirkung des Broms auf die höheren fettaromatischen Ketone ist bisher nicht untersucht worden. Diese Einwirkung auf einige der höheren Ketone und zwar auf Tridecylphenyl — und Tridecylparatolylketon und auf die entsprechenden Pentadecylverbindungen zu studieren, fiel mir zu. In jedem Falle verlief die Bromierung sehr glatt, ohne dass ein besonderer Bromüberträger erforderlich war, und es resultierten Monobromketone, die das Halogen in der grossen aliphatischen Kette enthielten.

Während bei den niederen Ketonen dieser Reihe die

1) Ber. d. chem. Ges. 4, 148.
2) Ber. d. chem. Ges. 10, 2007.
3) Ber. d. chem. Ges. 13, 837.
4) Hoedt, Dissert. Heidelberg 1901.
5) Stern, Dissert. Heidelberg 1902.

Reaktion zwischen Brom und Keton nach Hoedt[1]) und Stern[2]) sofort begann, beobachtete ich dagegen bei den höheren, dass die Reaktion erst nach einer gewissen Zeit sichtbar eintritt, alsdann aber glatt zu Ende läuft. Dieses eigentümliche Verhalten zeigt sich schön bei der Bromierung des Pentadecylparatolylketon.

Bereitet man eine etwa 8—10 prozentige Lösung dieses Ketons in Schwefelkohlenstoff und färbt die Lösung mit einigen Tropfen Brom, so bleibt die tief rotbraune Farbe zuerst augenscheinlich unverändert bestehen. Nach einer kürzeren oder längeren Zeit jedoch wird sich die ganze Lösung fast augenblicklich entfärben, und es entwickelt sich Bromwasserstoff. Jeder weitere Tropfen Brom, der nun hinzugegeben wird, tritt sofort in Reaktion und erst gegen Ende der Bromierung geht die Entfärbung der Lösung allmählich wieder langsamer vor sich. Eine Reihe von vergleichenden Versuchen zeigte, dass die Zeitdauer bis zur Entfärbung der Reaktionsmischung abhängig ist von der Konzentration der Ketonlösung, von der Temperatur, von der Menge des vorhandenen Broms und von der Intensität der Belichtung durch Sonnenstrahlen; letztere namentlich üben einen besonders beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion aus.

Bei sehr verdünnten Lösungen ist eine Reaktion zwischen dem genannten Keton mit Brom erst nach einer Stunde oder noch längerer Zeit wahrzunehmen, nach dem sichtbaren Eintritt derselben werden die Lösungen allmählich entfärbt, auch bei 0° tritt erst nach einer sehr langen Zeit Reaktion ein; wenn aber dieselbe etwa bei 15° einmal begonnen hat, dann setzt sie sich bei weiterem Bromzusatz selbst bei 0° rasch fort.

Demnach scheint diese Reaktion ein interessantes Beispiel von Autokatalyse darzustellen, indem ein Produkt der Reaktion selbst die Rolle des Katalysators spielt. Da hier die Reaktionsprodukte nur Monobrompentadecylparatolylketon

1) loc. cit. S. 23 und 38.
2) loc. cit. S. 30.

und Bromwasserstoff sind, ist die Frage, welcher dieser beiden Körper der Katalysator sei, leicht zu entscheiden. Hierüber angestellte Versuche zeigten denn auch sehr bald, dass diese Rolle nicht dem Bromketon, sondern dem Bromwasserstoff zukommt.

Eine nicht zu verdünnte Schwefelkohlenstofflösung des Ketons, die etwas Bromwasserstoffgas enthielt, reagierte sofort mit Brom unter Entfärbung, eine gleich konzentrierte Lösung ohne Bromwasserstoff brauchte einige Minuten bis zum sichtbaren Reaktionseintritt, und diese Zeitdauer wurde durch Zusatz von reinem Monobrompentadecylparatolylketon nicht verkürzt.

Der Reaktionsverlauf lässt sich jetzt leicht in der Weise erklären, dass die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Keton und Brom sehr klein ist; sobald jedoch eine kleine Menge Bromwasserstoff entstanden ist, wirkt dieser als Katalysator und verursacht eine grosse Beschleunigung der Reaktion, so dass die Entfärbung der Lösung rasch erfolgt. Selbstverständlich müssen dann weitere Zusätze von Brom sofort in Wirkung treten. Es wurde ferner gefunden, dass nicht nur Bromwasserstoff, der durch die Reaktion selbst erzeugt war, als Katalysator dienen konnte, sondern auch dass ein Zusatz von Chlorwasserstoffgas dieselbe katalytische Rolle spielen kann.

Das vorliegende Beispiel einer Autokatalyse ist um so interessanter, da es einer der seltenen Fälle einer messbaren autokatalytischen Reaktion zu sein scheint. Von solchen schon studierten Reaktionen mag hier noch diejenige zwischen Salpetersäure und Kupfer erwähnt sein, wobei NO_2, eines der Reaktionsprodukte, als Katalysator auftritt; und auch die autokatalytische Zersetzung der Schiessbaumwolle durch die bei der Zersetzung selbst entstehenden Stickoxyde.

Experimenteller Teil.

Pentadecylphenylketon.

$C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$.

Dieses Keton stellte ich aus Palmitylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Vorschrift von Krafft[1]) dar.

Eine Reihe von Versuchen führten zu der folgenden Methode, als der vorteilhaftesten zur Erzielung guter Ausbeute. 180 gr fein pulverisierte Palmitinsäure, die ich mir nach der Vorschrift von Krafft und Mayer[2]) aus japanischem Wachs durch Verseifung, Zersetzung der erhaltenen Seife mit Salzsäure, und fraktionierte Destillation der freien Fettsäure unter vermindertem Druck herstellte, wurden mit 146 gr (1 Molekül) Phosphorpentachlorid versetzt, während zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann allmählich erwärmt, bis die Reaktion vollendet war, und zuletzt das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck (15 mm) abdestilliert. Das zurückbleibende Oel, welches fast reines Palmitylchlorid war, wurde alsdann in 400 gr Benzol gelöst und in die Lösung nach und nach 200 gr Aluminiumchlorid eingetragen, was ca. 24 Stunden in Anspruch nahm. Nach zweitägigem Stehen wurde das Gemisch allmählich auf 70° erwärmt und auf dieser Temperatur während 10 Stunden gehalten, das Produkt dann in Eiswasser gegossen und der Ueberschuss an Benzol auf dem

1) Krafft, Ber. d. chem. Ges. 19, 2982.
2) Krafft und Mayer, Ber. 21, 2265.

Oelbade abdestilliert. Der Rückstand wurde nun einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure digeriert, um alle Aluminiumverbindungen zu entfernen, die hartnäckig festgehalten werden und, wenn nicht vollkommen entfernt, grosse Schwierigkeit bei der nachherigen Destillation verursachen. Das schwarze, oben schwimmende Oel, welches bei Abkühlung erhärtet, wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und bei 15 mm Druck fraktioniert. Die Hauptmenge, die bei 245°—255° siedet, konnte durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen rein erhalten werden. Das Keton siedet unter 15 mm bei 251° und schmilzt bei 59°, wie schon von Krafft angegeben ist. Nach dem Schmelzen wieder erstarrt zeigt es die Erscheinung des Funkenlichts sehr deutlich. Eine Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,1752 gr gaben 0,1794 gr H_2O und 0,5344 gr CO_2

Berechnet für $C_{22}H_{36}O$	Gefunden:
H 11,39%	11,37%
C 83,54 „	83,19 „

Das Keton löst sich leicht in heissem Eisessig und krystallisiert nach dem Erkalten in grossen Blättern aus; es ist leicht löslich in Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus einer konzentrierten Lösung des letzteren scheidet es sich bei allmählicher Abkühlung auf 0° in schönen langen silberglänzenden Nadeln aus; bei langsamer Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs bei Zimmertemperatur erhielt ich das Keton in grossen durchsichtigen Prismen, die Harnstoff sehr ähnlich sahen.

Pentadecylphenylketoxim.

$$C_6H_5—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

Das bisher unbekannte Oxim des Pentadecylphenylketon erhielt ich in fast quantitativer Ausbeute nach dem Verfahren von Claus[1]). 10 gr (1 Mol.) Pentadecylphenylketon

1) Claus, Journ. f. pr. Chem. (1892) 45, 384.

wurden in 300 ccm. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und mit einer Lösung von 3,354 gr (1 Mol.) wasserfreiem Natriumcarbonat und 4,366 gr (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser versetzt. Die Mischung wurde darauf erwärmt, so dass eine gelinde Entwickelung von Kohlensäure stattfand, die Erwärmung vier Stunden fortgesetzt und der verdunstete Alkohol ergänzt. Die Lösung wurde gelb und Natriumchlorid schied sich aus. Jetzt wurde noch eine Portion Soda und salzsaures Hydroxylamin in dem oben angegebenen Verhältnis hinzugefügt, die Erwärmung während noch vier Stunden fortgesetzt, hierauf die Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, stark geschüttelt und eine Zeit lang sich selbst überlassen. Der auf diese Weise entstandene weisse körnige Niederschlag wurde mit der Pumpe abgesaugt, gut gewaschen, bis alle anorganischen Salze entfernt waren, und an der Luft getrocknet. Das rohe Ketoxim schmolz bei 71°—73°. Nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol kam der Körper in schönen Rosetten von kleinen Nadeln heraus, welche scharf bei 74,5° schmolzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1114 gr gaben 0,1126 gr H_2O und 0,3251 gr CO_2.

II. 0,2071 gr gaben 8,4 ccm feuchten N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{37}ON$		Gefunden:	
		I	II
H	11,17%	11,23%	—
C	79,76 „	79,59 „	—
N	4,23 „	—	4,69%

Pentadecylphenylketoxim ist unlöslich in Wasser und Alkalien und stimmt hierin mit den von Claus untersuchten Oximen der anderen höheren Ketone überein. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol, Aethylacetat und Eisessig.

Durch Verseifung mit Salzsäure im Bombenrohre wird das Ketoxim glatt in seine Komponenten gespalten. 2 gr Pentadecylphenylketoxim wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr während zwei Stunden auf 150°

erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Das Reaktionsprodukt wurde von der Salzsäure abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. So erhielt ich fast 2gr Pentadecylphenylketon in grossen silberglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 59° zurück. Die Verseifung war also nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$H_2O + C_6H_5—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3 =$$
$$= C_6H_5—CO—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3 + NH_2OH.$$

Mit Phosphorpentachlorid reagiert das Ketoxim leicht und liefert unter Eintritt der Beckmannschen Umlagerung das Palmitylanilid.

2gr Pentadecylphenylketoxim wurden in 10ccm wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und zu der Lösung 2gr Phosphorpentachlorid nach und nach hinzugefügt. Bald erfolgte Entwickelung von Chlorwasserstoff unter starker Temperaturerhöhung. Nach einigen Minuten war die Reaktion beendigt, der Aether wurde durch einen Luftstrom verdunstet, der weisse Rückstand vorsichtig mit Wasser versetzt und gewaschen, auf einen Tonteller gestrichen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Grosse farblose Blätter von Palmitylanilid schieden sich aus, schmolzen bei 89,5°—90,5° und erwiesen sich als identisch mit dem Produkt, das von Hell und Jordanow[1]) aus Palmitinsäure und Anilin dargestellt ist. Die Umlagerung war in der erwarteten Weise verlaufen.

$$C_6H_5—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3 \rightarrow C_6H_5—NH—OC—CH_2—(CH_2)_{13}CH_3$$

Pentadecylphenylketoxim reagiert auch sehr leicht mit Essigsäureanhydrid und liefert das unten beschriebene Acetat.

---

1) Ber. d. chem. Ges. 24, 943.

Pentadecylphenylketoximessigester.

$$C_6H_5—C(=NO—OC—CH_3)—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

2 gr Pentadecylphenylketoxim wurden in 10 ccm heissem Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung während einer Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf in Wasser gegossen und zur Verseifung des Ueberschusses an Essigsäureanhydrid noch einige Minuten auf ca. 60° erwärmt. Das gelbe Oel, welches auf der Oberfläche schwamm, erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse, die bei 37—38° schmolz. Nachdem dieselbe durch Schmelzen über heissem Wasser gründlich gewaschen war, wurde sie in Alkohol gelöst und aus der Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Das ausgefällte Oel wurde allmählich fest und stellte dann grosse fast farblose Krystallschuppen dar, welche wie vorher bei 37°—38° schmolzen. Wegen der grossen Löslichkeit des Esters in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war es nicht möglich, die Substanz aus solchen zu krystallisieren. Die Krystalle vom Schmelzpunkt 37°—38° wurden ausgepresst, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und analysiert.

I. 0,1060 gr gaben 0,1015 gr H_2O und 0,3017 gr CO_2,

II. 0,3784 gr gaben 12,8 ccm feuchten N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{39}O_2N$:		Gefunden: I	II
H	10,45%	10,64%	—
C	77,21%	77,62%	—
N	3,75%	—	3,84%

Reduktion des Pentadecylphenylketoxim.

Vorversuche, das Ketoxim in feuchtem Aether gelöst vermittelst Natrium zu reduzieren, waren erfolglos. Die Versuche wurden aufgegeben, weil sich Natriumamalgam als ein besseres Reduktionsmittel erwies.

10 gr Ketoxim wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade bis 60° erwärmt und nach und nach 200 gr dreiprozentiges Natriumamalgam eingetragen. Während der ganzen Reduktion wurde die Lösung mittelst Eisessig immer schwach sauer gehalten, und die Temperatur konstant bei 60°. Die Reduktion dauerte etwa 4 Stunden. Nun wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols und der Essigsäure abgedampft. Ein dunkles Oel blieb zurück und gab nach dem Erkalten einen krystallinischen Kuchen, der hauptsächlich aus dem salzsauren Salz der Base bestand. Nach gründlichem Waschem mit Eiswasser wurde zur Gewinnung der freien Base eine Stunde lang auf dem Wasserbade mit starker Kalilauge unter beständigem Umrühren erwärmt, und die ausgeschiedene freie Base mit Aether aufgenommen. In den ätherischen Auszug wurde nunmehr, nachdem er mit kaltem Wasser noch gewaschen war, unter Kühlung auf 0° trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Ein weisser Niederschlag fiel aus, wurde abfiltriert, nochmals in der oben angegebenen Weise mit Kalilauge zersetzt und dann aus dem ätherischen Auszug wieder das salzsaure Salz durch Chlorwasserstoff gefällt. Die weitere Reinigung konnte jetzt durch Umkrystallisieren vollzogen werden. Aus der Lösung in heissem Wasser schied sich nach Filtration und Abkühlung auf 0° das Salz farblos aus, wurde mit der Pumpe abgesaugt, getrocknet und in möglichst wenig Alkohol gelöst. Durch Zusatz einer grossen Menge kalten Aethers zu der alkoholischen Lösung konnte der Körper in weissen, glänzenden, asbestartigen Fäden gefällt werden und zeigte nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen scharfen Schmelzpunkt bei 114°. Eine Chlorbestimmung charakterisierte ihn als das salzsaure Salz des α-Phenylhexadecylamin

$$C_6H_5—CH\begin{matrix}CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3\\|\\NH_2 \cdot HCl\end{matrix}$$

0,1326 gr Substanz gaben 0,053 gr AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{40}NCl$:	Gefunden:
Cl 10,02%	9,87%

Die Ausbeute betrug 50--60% der Theorie. Um gute Resultate zu bekommen ist es nötig, die Temperatur während der Reduktion nicht weit von 60° entfernt zu halten und das Natriumamalgam frisch mit reinem Quecksilber zu bereiten.

α-Phenylhexadecylaminhydrochlorid löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in heissem Aether, aus welchem es sich nach dem Erkalten in feinen baumwollähnlichen Fasern ausscheidet. Durch langsame Verdunstung der Aetherlösung bei gewöhnlicher Temperatur blieb das Salz in harten glänzenden Schuppen zurück, die den oben angegebenen Schmelzpunkt besassen. Bei 0° ist das Hydrochlorid fast unlöslich in Aether und Wasser; es löst sich dagegen leicht in heissem Wasser, und die wässrige Lösung schäumt stark beim Schütteln, wie eine Seifenlösung. Wie bekannt ist, zeigen in Lösnng die Salze der hochmolekularen Basen eine grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der hochmolekularen Fettsäuren (Seifen).

α-Phenylhexadecylamin.

$$C_6H_5—CH(NH_2)—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

Die freie Base konnte leicht durch halbstündiges Erwärmen des eben beschriebenen salzsauren Salzes mit konzentrierter Kalilauge auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren erhalten werden. Das klare, oben schwimmende Oel, welches nach dem Erkalten erstarrte, wurde durch wiederholtes Schmelzen über heissem Wasser gewaschen, mit Aether extrahiert, das Extrakt mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert. Nach Entfernung des Aethers siedet die Base konstant bei 239° bis 240° (korr.) unter 13 mm. Das Destillat stellte ein klares schwach gelbliches Oel dar, das nach dem Erkalten fest wurde und dann einen Schmelzpunkt von 38°—40° zeigte.

Nach einigem Stehen an der Luft stieg der Schmelzpunkt allmählich auf 68°, wahrscheinlich durch Kohlensäureaufnahme. Analysen einer frisch destillierten Probe lieferten folgende Resultate:

I. 0,2220 gr gaben 0,2438 gr H_2O und 0,6756 gr CO_2.

II. 0,3592 gr gaben 15,6 ccm feuchten N bei 23° und 758 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{39}N$:		Gefunden:
H	12,30 %	12,20 %
C	83,28 „	83,00 „
N	4,42 „	4,88 „

α-Phenylhexadecylamin ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in organischen Lösungsmitteln. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz zeigte beim Zerbrechen kein Funkenlicht. Als primäres Amin gab es die Carbylaminreaktion und zeigte auch sonst alle Eigenschaften eines primären aliphatischen Amins. Mit Essigsäureanhydrid verbindet es sich sofort und liefert das Monoacetylderivat, das weiter unten beschrieben werden wird. Mit Salzsäure gab es das bereits beschriebene salzsaure Salz.

Letzteres reagiert leicht mit cyansaurem Kalium und liefert den entsprechenden substituierten Harnstoff:

α-Phenylhexadecylharnstoff.

$$C_6H_5—CH(NH—CO—NH_2)—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

2 gr α-Phenylhexadecylaminhydrochlorid wurden in heissem Wasser gelöst und eine wässrige Lösung von frisch bereitetem cyansaurem Kalium allmählich hinzugegossen. Ein weisser Niederschlag fiel sofort aus und wurde, nach gelindem Erwärmen während 15 Minuten, abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung schied sich der Harnstoff in kleinen farblosen körnigen Krystallen aus, die

nach wiederholter Umkrystallisation bei 94° -95° schmolzen. Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1612 gr Substanz 0,1644 gr H_2O und 0,4544 gr CO_2.

Berechnet für $C_{23}H_{40}ON_2$:		Gefunden:
H	11,11 %	11,31 %
C	76,66 „	76,87 „

α-Phenylhexadecylharnstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; weniger leicht in verdünntem Alkohol und Ligroin.

Siedender Schwefelkohlenstoff reagiert mit α-Phenylhexadecylamin unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; nach zweitägigem Erhitzen wurde die Lösung abgedampft; ein dunkles Oel blieb zurück, das jedoch nicht gereinigt werden konnte. Aus keinem Lösungsmittel konnte die Substanz krystallinisch erhalten werden.

α-Phenylhexadecylacetylamin.

$$C_6H_5—CH(NH—OC—CH_3)—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

Eine Mischung von 2 gr α-Phenylhexadecylamin und 2 gr Essigsäureanhydrid wurde während 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf mit Alkohol verdünnt und dann weiter erhitzt bis der Ueberschuss von Essigsäureanhydrid entfernt war. Bei der Abkühlung auf 0° schied sich die Acetylverbindung in grossen silberglänzenden Blättern aus und schmolz nach nochmaliger Krystallisation aus Ligroin scharf bei 88°.

0,3398 gr gaben 12,1 ccm feuchten N bei 22,5° und 752,8 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{41}ON$:		Gefunden:
N	3,90 %	3,98 %

α-Phenylhexadecylacetylamin löst sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Aethylacetat, Eisessig, heissem Alkohol und Ligroin; weniger leicht in Aceton und sehr schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

Reduktion des Pentadecylphenylketons zu einem sekundären Alkohol.

Versuche, das Pentadecylphenylketon mittelst Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge zu reduzieren, führten zu keinem bestimmten Resultat; das Hauptprodukt war ein dickflüssiges Oel, das nicht zu reinigen war.

Vorversuche über die Einwirkung des Natriums auf eine Lösung des Ketons in feuchtem Aether zeigten, dass das Keton so tatsächlich zu einem sekundären Alkohol reduziert werden konnte, jedoch war der Alkohol etwas schwer in reinem Zustande zu isolieren wegen der gleichzeitigen Entstehung anderer Reduktionsprodukte. Bei der Krystallisation des Produkts aus Alkohol schied sich eine kleine Menge unveränderten Pentadecylphenylketons aus; die Mutterlauge hinterliess beim Abdampfen das Hauptprodukt als einen krystallinischen Körper, welchem noch ölige Substanzen beigemengt waren. Um letztere zu entfernen, wurde unter vermindertem Druck destilliert. Die Hauptfraktion ging unter 15 mm bei 244°—250° über und wurde in der Vorlage fest. Durch Umkrystallisation dieser festen Masse aus Alkohol erhielt ich kleine weisse Schuppen vom Schmelzpunkt 58°—61°, die mit Essigsäureanhydrid leicht reagierten und so eine Acetylverbindung lieferten, die etwa 20° niedriger schmolz.

Das Analysenresultat des Produktes vom Schmelzpunkt 58°—61° war folgendes:

0,1763 gr gaben 0,1884 gr H_2O und 0,5446 gr CO_2.

Berechnet für $C_6H_5—CHOH—C_{15}H_{31}$		Gefunden:
H	11,95%	11,87%
C	83,02 „	84,24 „

Diese Zahlen deuteten an, dass das analysierte Produkt eine Mischung des Carbinols mit einem Körper von höherem Kohlenstoffgehalt war. Folgende zwei Erklärungen des Resultates schienen mir zunächst am meisten für sich zu haben:

1. Es konnte ein Teil des Ketons vollkommen reduziert worden sein.

$$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31} + 2\,H_2 = C_6H_5—CH_2—C_{15}H_{31} + H_2O$$

2. Durch Destillation des zuerst erhaltenen hochmolekularen Carbinols konnte eine partielle Zersetzung und Wasserabspaltung stattgefunden haben, wodurch dann die Entstehung einer kleinen Menge ungesättigten Kohlenwasserstoffs bewirkt wäre:

$$C_6H_5—CHOH—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3 = C_6H_5—CH = \\ = CH—(CH_2)_{13}—CH_3 + H_2O$$

Eine Verunreinigung des Carbinols durch eine dieser Verbindungen würde den hohen Kohlenstoffgehalt des Produkts vom Schmelzpunkt 58°—61° erklären. Die zweite Anschauung wird jedoch sehr unwahrscheinlich dadurch, dass weitere wiederholte Destillation des unreinen Carbinols keine Veränderung des Schmelzpunktes oder der prozentigen Zusammensetzung zur Folge hatte, was Analysen der vielmals destillierten Substanz bewiesen. Um nun diesen Punkt genauer aufzuklären, wiederholte ich die Reduktion des Pentadecylphenylketons und reinigte das Produkt (so weit wie möglich war) nicht durch Destillation sondern durch eine systematische fraktionierte Krystallisation aus Alkohol. Es resultierten drei Fraktionen. Die am wenigsten lösliche schmolz scharf bei 59° und erwies sich als unverändertes Keton; die am leichtesten lösliche Fraktion war ein farbloses dickes Oel von sehr hohem Siedepunkt, das nicht weiter untersucht wurde und wahrscheinlich ein pinakonartiger Körper war; die mittlere Fraktion stellte weisse Krystallblätter dar, welche bei 59°—62° schmolzen und mit Essigsäureanhydrid leicht reagierten. Die Analyse zeigte, dass diese Substanz fast identisch war mit der vorher durch Destillation erhaltenen.

I. 0,1816 gr gaben 0,1968 gr H_2O und 0,5593 gr CO_2
II. 0,1967 gr „ 0,2104 gr „ „ 0,6067 gr „

Berechnet $C_6H_5—CHOH—C_{15}H_{31}$		Gefunden: I.	II.
H	11,95 %	12,04 %	11,88 %
C	83,02 „	84,00 „	84,08 „

Es ist daher unmöglich, dass der höhere Gehalt an Kohlenstoff in den beiden analysierten Produkten von einer Wasserabspaltung aus dem Carbinolmoleküle (bei höherer Temperatur) herrührt. Die Ursache ist vielmehr in einer partiellen Reduktion des ursprünglichen Ketons zu Hexadecylbenzol zu suchen, das, wie Krafft[1]) gezeigt hat, bei 27° schmilzt und unter 15 mm bei 230° siedet. Hexadecylbenzol ist nach Angabe von Krafft leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, und an der Hand dieser Eigenschaft ist es mir endlich gelungen, den Carbinol in ganz reinem Zustande zu erhalten, indem ich das noch unreine Produkt aus Schwefelkohlenstoff bei —18° einige Male umkrystallisierte. Der so erhaltene Körper schmolz bei 63°—64° und siedete unter 15 mm Druck bei 247°—248° unzersetzt. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,1588 gr gaben 0,1720 gr H_2O und 0,4817 gr CO_2.

Berechnet für $C_6H_5—CHOH—C_{15}H_{31}$	Gefunden:
H 11,95 %	12,03 %
C 83,02 „	82,73 „

Pentadecylphenylcarbinol.

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

Die obigen Versuche führten demgemäss zur folgenden Methode als der einfachsten, um den reinen Carbinol in grösseren Mengen bequem zu erhalten.

Ein Teil Pentadecylphenylketon wurde in zehn Teilen Aether gelöst, die Lösung auf ein gleiches Volum zehnprozentiger Natronlauge gegossen und nach und nach durch Eintragen von zwei Teilen Natrium, in kleinen dünnen Scheiben, reduziert. Das Metall muss zuerst langsam und vorsichtig eingetragen werden, nachher, wenn die Reaktion weniger heftig geworden ist, in grösseren Mengen. Die Tem-

1) Ber. 19, 2683.

peratur der Mischung soll zweckmässig durch Eintauchen des Reaktionsgefässes in kaltes Wasser unter 20° gehalten werden. Scheidet sich infolge der Kühlung etwas Keton aus, so löst sich dasselbe wieder ganz von selbst während des weiteren Verlaufes der Reduktion. Nachdem alles Metall in Lösung gegangen ist, hebt man die Aetherlösung ab, wäscht sie mit Wasser, verdünnter Salzsäure und nochmals mit Wasser und verdampft den Aether. Um die geringe Beimengung unveränderten Ketons zu entfernen, welche der Abdampfrückstand noch enthält, wurde er mit Alkohol von 0° fein verrieben, von dem in kaltem Alkohol unlöslichen Keton abfiltriert und das Filtrat abgedampft. Der so erhaltene rohe Carbinol wurde jetzt zur Entfernung der beigemischten hochsiedenden öligen Produkte unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Fraktion 240°—250° (15 mm) wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis gekühlt. Der Carbinol, welcher sich als Krystallbrei ausscheidet, wurde nach nochmaliger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff völlig rein erhalten. Wie schon angegeben, schmilzt er bei 63°—64° und siedet unter 15 mm Druck bei 247°—248° (korr.). Der Pentadecylphenylcarbinol ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur. Er besitzt beinahe denselben Schmelzpunkt, Siedepunkt und auch fast dieselbe elementare Zusammensetzung wie das Pentadecylphenylketon, aus welchem er durch Reduktion entsteht. Er unterscheidet sich von dem Keton durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol und anderen Lösungsmitteln und durch seine Unfähigkeit Funkenlicht zu erzeugen. Zur weiteren Charakterisierung des Carbinols wurde sein Essigester dargestellt.

Pentadecylphenylcarbinolessigester.

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle O—OC—CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

5 gr Pentadecylphenylcarbinol wurden mit 10 gr Essigsäureanhydrid während drei Stunden auf dem Wasserbade

erwärmt, das Produkt alsdann mit Wasser verdünnt und wieder erwärmt bis der Ueberschuss von Essigsäureanhydrid völlig verseift war. Das oben schwimmende Oel, welches beim Erkalten erstarrte, wurde durch mehrmaliges Schmelzen über Wasser gewaschen. Nach dem Erkalten wurde die Substanz allmählich fest und stellte eine grobkrystallinische Masse dar. Wegen der grossen Löslichkeit des Esters in allen organischen Lösungsmitteln konnte ich ihn nicht gut umkrystallisieren. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur schied er sich in schneeweissen Krystallen aus, die nach mehrfacher Wiederholung dieser Manipulation den Schmelzpunkt 40°—41° zeigten. Die Verbrennungen zweier verschiedener Präparate gaben folgende Zahlen:

I. 0,1628 gr Substanz 0,1614 gr H_2O und 0,4756 gr CO_2.
II. 0,1714 gr Substanz 0,1729 gr H_2O und 0,5014 gr CO_2.

Berechnet für $C_{24}H_{40}O_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
H	11,11 %	11,01 %	11,20 %
C	80,00 „	79,68 „	79,78 „

Monobrompentadecylphenylketon.

$C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$.

Versuche zeigten, dass Brom bei 0° scheinbar keine Einwirkung auf Pentadecylphenylketon in Schwefelkohlenstofflösung ausübt, bis 15° dagegen die Substitution leicht erfolgt. Die Reaktion fängt nicht sogleich an, sondern braucht selbst bei höherer Temperatur eine gewisse Zeit bis zu ihrem sichtbaren Eintritt. Eine Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff mit einigen Tropfen Brom versetzt, behält erst ihre dunkle Farbe längere oder kürzere Zeit bei, dann wird sie fast augenblicklich farblos. Jede nachher zugefügte Brommenge wird nun sofort unter Erhöhung der Temperatur entfärbt. Die Zeitdauer bis zum Eintritt der Entfärbung ist, wie eine Reihe von weiter unten zu be-

schreibenden Versuchen zeigte, abhängig von der Temperatur, der Konzentration der Ketonlösung, der Menge des vorhandenen Broms und der Intensität der Belichtung durch Sonnenstrahlen. Bei verdünnten Lösungen ist diese Zeitdauer weit länger als bei konzentrierten, und bei schwacher Beleuchtung kann sie einige Stunden betragen.

8,75 gr (2 Atome) Brom wurden in einem Tropftrichter in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in eine Lösung von 17 gr (1 Mol.) Pentadecylphenylketon in 200 ccm Schwefelkohlenstoff sehr langsam tropfenweise eingetragen. Nachdem die ersten Tropfen zugegeben waren, wurde weiterer Zusatz einstweilen eingestellt und die rotbraune Lösung ruhig stehen gelassen, bis Reaktion eingetreten war. Dieselbe fand nach einigen Minuten statt und die Lösung wurde rasch farblos. Die Zugabe von Brom wurde nun fortgesetzt; jeder Tropfen, der in die Lösung fiel, wurde sofort entfärbt, und die Temperatur der Lösung begann zu steigen. Durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser wurde die Temperatur während der ganzen Bromierung bei 15° gehalten. Als die Reaktion, welche unter Bromwasserstoffentwickelung erfolgte, ihrem Ende entgegenging, wurde das Brom wieder langsamer hinzugegeben.

Nachdem so alles Brom aus dem Tropftrichter während eines Zeitraumes von etwa zwei Stunden zugetropft war, wurde der Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck verdampft, und der weisse krystallinische Rückstand mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Die so in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhaltene Bromverbindung schmolz bei 50°—51°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2206 gr gaben 0,1774 gr H_2O und 0,5046 gr CO_2.
II. 0,2104 gr „ 0,1008 gr AgBr (Carius)
III. 0,1530 gr „ 0,0712 gr AgBr „
IV. 0,2432 gr „ 0,1147 gr AgBr „

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
H	8,86%	8,93%	—	—	—
C	66,83%	66,82%	—	—	—
Br	20,25%	—	20,14%	19,91%	20,17%

Brompentadecylphenylketon löst sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und in heissem Alkohol und Eisessig; schwer löslich ist es in Alkohol und Eisessig bei 0°. Es schmilzt bei 50°—51° zu einer farblosen Flüssigkeit, die spezifisch schwerer ist als Wasser; bei raschem Erkalten gab die geschmolzene Substanz einen krystallinischen Kuchen, der beim Zerbrechen und Zerstossen kein Funkenlicht zeigte. Mit alkoholischer Natronlauge findet ein Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl statt; die dadurch entstehende Verbindung wird später beschrieben werden. In der alkoholischen Lösung des Bromketons wird durch alkoholische Silbernitratlösung kein Niederschlag erzeugt. Metallisches Natrium übt selbst bei längerer Berührung keine Einwirkung auf das in absolutem Aether gelöste Bromketon aus. Destillierbar ist das Brompentadecylphenylketon selbst im Vacuum des grünen Kathodenlichtes nicht. Dass die Verbindung der Formel $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$ entspricht, ist durch eine ausgedehnte Untersuchung seiner Verwandlungen nachgewiesen, die weiter unten abgehandelt werden.

Einwirkung von wässriger Kalilauge auf das Monobrompentadecylphenylketon.

5 gr (1 Mol.) Bromketon wurden mit 7,1 ccm (= 1 Mol.) zehnprozentiger wässriger Kalilauge während 5 Stunden im geschlossenen Rohre auf 190°—200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das fast farblose Produkt gründlich gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Beinahe die ganze Menge des angewendeten Bromketons wurde so zurückerhalten. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge gab nach dem Eingiessen in Wasser eine unbedeutende Menge eines dunklen Oels, die zur weiteren Untersuchung nicht hinreichte.

Der Versuch wurde alsdann mit konzentrierter Kalilauge (15%) wiederholt. Das Produkt war ein wenig verkohlt, sonst wurde ebenso wie bei dem vorigen Versuch das Bromketon fast gänzlich zurückerhalten.

Es wurde nunmehr eine noch stärkere Kalilauge (50%) angewendet und zwar wurden 2,8 ccm einer solchen mit 10 gr

(1 Mol.) Bromketon im Bombenrohre auf 180°—200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war sehr verkohlt und stellte eine fettige, halbkrystallinische Masse dar, die mit heissem Wasser gewaschen und in heissem Eisessig gelöst wurde, wobei etwas schwarzes Oel zurückblieb. Die Lösung gab nach dem Erkalten beim Reiben der Gefässwand eine reichliche Menge bräunlicher Krystallblätter, die bei 55°—56,5° schmolzen, nach wiederholter Umkrystallisation fast farblos waren und den Schmelzpunkt 58°—59° besassen. In Bezug auf Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln war die Substanz dem Pentadecylketon (Smp. 59°) sehr ähnlich.

Es wäre nach der allgemeinen Gleichung

$$C_nH_{2n+1}Br + KOH = C_nH_{2n} + KBr + H_2O$$

zu erwarten gewesen, dass durch die Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf das Bromketon unter Eliminierung von Bromwasserstoff ein ungesättigtes Keton entstehen würde. Jedoch hatten die oben bezeichneten Krystalle fast denselben Schmelzpunkt wie das reine Pentadecylphenylketon, und eine Mischung derselben mit reinem Pentadecylphenylketon zeigte keine Schmelzpunktveränderung. Eine Verbrennung der Substanz vom Schmelzpunkt 58°—59° ergab folgendes Resultat:

0,1192 gr gaben 0,1233 gr H_2O und 0,3667 gr CO_2.

	Berechnet für ungesättigtes Keton $C_{22}H_{34}O$	Berechnet für gesättigtes Keton $C_{22}H_{36}O$	Gefunden:
H	10,82%	11,39%	11,40%
C	84,07%	83,54%	83,87%

Wie ersichtlich, kann also eine Verbrennung nicht mit Sicherheit zwischen ungesättigtem und gesättigtem Keton entscheiden, weil ein Unterschied von zwei Wasserstoffatomen bei diesen grossen Molekülen nur einen kleinen Einfluss auf die prozentige Zusammensetzung ausübt. Es wurde daher das Verhalten des Körpers gegen Brom untersucht.

Vorversuche zeigten, dass bei 0° keine Reaktion zwischen Brom und der in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz stattfindet; bei 15°—20° dagegen trat bald Reaktion ein und unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbte sich die

Lösung. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurden Krystalle erhalten, die aus Eisessig umkrystallisiert, bei 48°—50° schmolzen. Wie oben angegeben schmilzt das Monobrompentadecylphenylketon bei 50°—51°. Aus diesen Versuchen zog ich den Schluss, dass kein ungesättigter Körper vorlag und dass die Substanz vom Schmelzpunkt 58°—59° mit Pentadecylphenylketon identisch war. Eine nochmalige eingehendere Untersuchung der Einwirkung von Brom auf den fraglichen Körper bestätigte diese Ansicht vollkommen und auch die Analyse des entstandenen Bromprodukts lieferte ein damit in Einklang stehendes Resultat.

0,1571 gr gaben 0,0762 gr AgBr.

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{29}Br_2$:	Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$:	Gefunden:
Br 33,75%	20,25%	20,30%

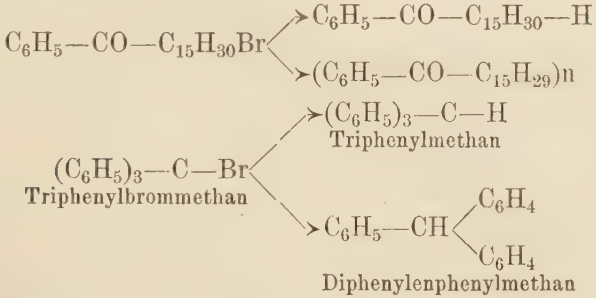
Nochmals aus Eisessig umkrystallisiert schmolz der Bromkörper bei 49°—50° und musste demnach als das oben beschriebene Monobrompentadecylphenylketon angesehen werden.

Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Monobrompentadecylphenylketon entsteht also nicht ein ungesättigtes Keton, sondern das gesättigte Pentadecylphenylketon, aus welchem durch Bromierung das Monobromketon erst gewonnen wurde. Wir haben hier also den merkwürdigen Cyklus

$$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31} \underset{KOH}{\overset{Br_2}{\rightleftarrows}} C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$$

Während aber die Reaktion Keton ——→ Bromketon fast quantitativ verläuft, tut dieses dieses die umgekehrte Reaktion Bromketon →→ Keton nicht. Die Ausbeute an Pentadecylphenylketon betrug im obigen Versuch bei Anwendung von 10 gr Bromketon und 50% Kalilauge nur 2,5 gr. Es musste demgemäss eine grosse Menge der Reaktionsprodukte in dem verkohlten unlöslichen Teer und in den Krystallisationsmutterlaugen zurückgeblieben sein; in der Tat hatte ja die Mutterlauge nach Verdünnung mit Wasser eine dunkle ölige bromhaltige Abscheidung geliefert. Aber weder letztere noch der erwähnte Teer konnten in

krystallinischem Zustande erhalten oder unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destilliert werden. Es wird jedoch dadurch zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung von KOH auf das Bromketon wenigstens zwei Produkte erzeugt worden sind, erstens das gesättigte Pentadecylphenylketon, welches isoliert werden konnte, und zweitens vielleicht das entsprechende ungesättigte Keton, das sich in Gegenwart von KOH bei der hohen Temperatur polymerisiert haben würde. Bei dieser Annahme würde der Reaktionsverlauf an die wohlbekannte Zersetzung des Triphenylbrommethan durch Erhitzen erinnern.



Weitere Versuche wurden nun zu dem Zwecke ausgeführt, einen solchen ungesättigten Körper neben dem Pentadecylphenylketon in reinem Zustande zu isolieren.

Wenn die Einwirkung der 50prozentigen Kalilauge in einem offenen Gefässe vorgenommen wurde, das mit einem engen Rückflusskühler verbunden war, so dass die entwickelten Wasserdämpfe den Zutritt von Luft verhinderten, fand kein Verkohlen des Produktes statt. Es wurden z. B. 5gr des Bromketons und 1,4ccm einer 50% wässrigen Kalilauge vier Stunden in einem offenen Gefässe am Rückflusskühler erhitzt. Das Produkt stellte ein gelbliches oben schwimmendes Oel dar, das noch bromhaltig war. Bei Destillation unter vermindertem Druck zersetzte sich das Oel, entwickelte Bromwasserstoff und lieferte eine ziemlich grosse Menge verkohlter Substanz als Rückstand im Destillationskolben. Bei nochmaliger Destillation ging das Destillat unter 15mm Druck bei 246°—252° über und stellte

eine klare gelbe Flüssigkeit dar, die bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte und ganz bromfrei war.

Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol resultierten grosse glänzende Blätter, die bei 58°—59° schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb unverändert durch Zusatz von etwas reinem Pentadecylphenylketon (Smp. 59°). Eine Schwefelkohlenstofflösung der Substanz reagierte bei 0° nicht mit Brom; bei 15° dagegen trat Reaktion ein und es wurde Bromwasserstoff entwickelt. Das Produkt dieser Bromierung war auch jetzt wieder Monobrompentadecylphenylketon, wie Schmelzpunkt und Analyse des aus Eisessig krystallisierten Bromkörpers bewiesen. Der Schmelzpunkt lag bei 49° bis 50°. Eine Mischung der Krystalle mit reinem Bromketon (Smp. 50°—51°) verursachte keine Erniedrigung desselben. Die Brombestimmung zeigte, dass Substitution und nicht Addition des Broms stattgefunden hatte.

0,1466 gr gaben 0,0680 gr AgBr.

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{29}Br_2$:	Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$:	Gefunden:
Br 33,75%	20,25%	19,76%

Das Destillat des Reaktionsproduktes von der Einwirkung der Kalilauge auf Bromketon hatte sich also wiederum als Pentadecylphenylketon erwiesen.

Nunmehr wurde die alkoholische Mutterlauge auf einen etwaigen Gehalt an ungesättigtem Keton untersucht. Die Laugen wurden auf dem Wasserbade zu kleinem Volumen eingedampft, und die nur sehr geringe Menge eines zurückgebliebenen Oels zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz war ein gelbliches, krystallinisches Pulver, das bei 50°—57° schmolz; seine Schwefelkohlenstofflösung reagierte bei 0° nicht mit Brom, jedoch leicht bei 15°—20° unter Bromwasserstoffentwickelung.

Ich konnte daher annehmen, dass auch in der alkoholischen Mutterlauge kein ungesättigter Körper vorhanden war. Es blieb also nur noch übrig, denselben in den teerigen Destillationsrückständen zu suchen. Eine Untersuchung dieser schwarzen verkohlten Rückstände führte jedoch zu keinem

bestimmten Resultat, weil eine Reinigung weder durch Krystallisation noch durch Destillation möglich war.

Bei den beschriebenen Versuchen, die alle mit aequimolekularen Mengen der betreffenden Substanzen ausgeführt wurden, war es mir aufgefallen, dass immer noch etwas Brom in den organischen Produkten der Reaktion enthalten war. Ich wendete deshalb jetzt einen Ueberschuss von Kalilauge an, um vollkommen bromfreie Produkte zu bekommen. Nach der Destillation bei vermindertem Druck, die unter Zersetzung erfolgte, erhielt ich nun zwar ein bromfreies Produkt, das sich aber nach weiterer Reinigung auch wieder als Pentadecylphenylketon erwies.

Die Versuche mit molekularen Mengen KOH und Monobromketon wurden daher wieder aufgenommen mit der Absicht, das entstehende Produkt nicht erst durch Destillation, sondern gleich durch Krystallisation zu reinigen. Ich hoffte, auf diese Weise das primäre Reaktionsprodukt zu erhalten, denn, wie erwähnt, war bei der Destillation eine Zersetzung beobachtet worden.

In einem offenen Gefäss wurden 5 gr Bromketon mit 1 Mol. 50prozentiger Kalilauge am Rückflusskühler auf 200° erhitzt und das gut gewaschene Produkt in heissem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schied sich eine kleine Menge schwach gelblicher körniger Krystalle aus, die an der Pumpe abgesaugt, mehrmals aus Alkohol und zuletzt aus Aceton umkrystallisiert wurden, und alsdann weisse silberglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 71,5°—72° darstellen. Die so erhaltene Substanz erwies sich als vollkommen bromfrei, war unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, dagegen sehr leicht löslich in Aether und anderen organischen Lösungsmitteln. Sie hinterbleibt aus konzentrierter Aetherlösung nach langsamer Verdunstung des Aethers bei 15° in schönen Rosetten mit glänzenden Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner karminroter Farbe.

Es wäre zu erwarten gewesen, dass dieser Körper das gesuchte ungesättigte Keton sei; jedoch sein Verhalten gegen Brom bestätigte diese Annahme garnicht, da selbst bei An-

wendung eines Ueberschusses an Substanz, Bromwasserstoff in grossen Mengen entwickelt wurde. Analysen von zwei verschiedenen Präparaten vom Schmelzpunkt 71,5°—72° zeigten vielmehr, dass die Einwirkung der Kalilauge auf das Monobromketon einen Austausch des Broms gegen Hydroxyl zur Folge gehabt, und dass das Produkt kein ungesättigtes Keton, sondern ein Ketonalkohol von der Formel $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}OH$ war.

I. 0,1462 gr gaben 0,1401 gr H_2O und 0,4270 gr CO_2.
II. 0,2106 gr „ 0,2059 gr H_2O „ 0,6160 gr CO_2.

	Berechnet für ungesättigtes Keton $C_{22}H_{34}O$	Berechnet für Ketol $C_{22}H_{36}O_2$	Gefunden: I	II
H	10,82%	10,84%	10,65%	10,86%
C	84,07%	79,52%	79,65%	79,77%

Die Ausbeute an reinem Ketonalkohol war gering, etwa 10% vom Gewicht des angewendeten Bromketons, die Hauptprodukte der Reaktion waren deshalb in den alkoholischen Mutterlaugen zu suchen. Letztere lieferten nach Verdunstung des Alkohols eine fettartige, undeutlich krystallinische Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether war und noch viel Brom enthielt. Der Körper war nicht zu krystallisieren. Seine Schwefelkohlenstofflösung reagierte bei 0° nicht mit Brom, bei 15°—20° jedoch unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung. Bei vermindertem Druck erhitzt (15 mm) zersetzte sich der Körper unter Verkohlung gegen 240°—250° und erzeugte Bromwasserstoff; bei 260°—300° destillierte ein gelbliches Oel über und erstarrte bald in der Vorlage. Der Rückstand im Destillationskolben stellte einen schwarzen verkohlten Teer dar, der nicht zu reinigen war. Das in der Vorlage erstarrte Destillat war bromfrei und ging bei nochmaliger Destillation unter 15 mm Druck bei 248°—252° über, und erwies sich wieder als Pentadecylphenylketon.

Wiederholungen dieses Versuches ergaben dieselben Resultate. Eine fortgesetzte ausgedehnte Untersuchung der Einwirkung von Kalilauge auf das Bromketon unter ver-

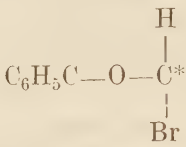
änderten Versuchsbedingungen zeigte, dass bei niederer Temperatur (130°—150°) die Ausbeute an Ketol etwas grösser ausfiel, bei höherer Temperatur (oberhalb 210°) dagegen das Produkt sehr verkohlt war und durch Krystallisation das Pentadecylphenylketon ohne beigemischtes Ketol lieferte. Mit sehr konzentrierter Kalilauge (1 + 1) bei 150° wurde auch nur das Keton als Produkt der Reaktion erhalten. In allen Fällen jedoch war das Hauptprodukt der Reaktion ein fettartiger, bromhaltiger, niedrigschmelzender Körper, der durch Krystallisation nicht zu reinigen war und sich bei der Destillation gegen 240° unter heftiger Bromwasserstoffentwickelung zersetzte, dabei Pentadecylphenylketon neben einem kohligen Destillationsrückstande liefernd.

Um eine eingehendere Kenntnis des Mechanismus dieser Reaktion zu bekommen, stellte ich einige Versuche zu dem Zwecke an, die Menge Brom quantitativ zu bestimmen, welche durch die Kalilauge dem Monobromketon unter verschiedenen Versuchsbedingungen entzogen wurde.

5 gr Bromketon wurden mit 1 Mol. halogenfreier Kalihydratlösung (50%) während 6 Stunden auf 165°—170° erhitzt. Das Produkt wurde alsdann gründlich mit heissem Wasser gewaschen, die wässrige Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert, filtriert, bei 15° auf 200 ccm verdünnt und das Brom in mehreren Portionen dieser Lösung durch Titration mit Silbernitrat bestimmt. Die Resultate zeigten, dass 57,9% des Halogens dem Bromketon durch die Einwirkung der Kalilauge entzogen waren. Das organische Produkt der Reaktion ergab durch Umkrystallisation aus Alkohol 0,5 gr Ketol, die eingedampften Mutterlaugen lieferten einen Rückstand, aus dem durch Destillation 1,6 gr Pentadecylphenylketon erhalten wurden. In dem Destillationskolben blieb eine Menge verkohlter Substanz zurück, die nicht zu reinigen war. Wiederholungen des Versuchs ergaben im Wesentlichen dieselben Resultate. Die Menge Brom, die von der Kalilauge entfernt wurde, schwankt zwischen 50—60%, betrug also ungefähr die Hälfte des im Bromketon vorhandenen Broms.

Wenn man in Betracht zieht, dass das Monobrompenta-

decylphenylketon ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, (ausgenommen, wenn das Brom in der ω-Stellung zur Carbonylgruppe stände) so könnte man annehmen, dass ein Bromketon etwa von der Konstitution



aus zwei aktiven Komponenten zusammengesetzt ist, von denen der eine leicht mit Kalilauge reagierte und den oben beschriebenen Ketonalkohol gäbe, während der andere von KOH nicht angegriffen wird und erst bei der Destillation Zersetzung erleidet.

Aber diese Erklärung wurde dadurch unhaltbar, dass, wie weitere Versuche zeigten, die Menge des eliminierten Broms hauptsächlich von der Dauer des Erhitzens abhängig war und die Zusammensetzung des entstandenen Produktes von der Temperatur beeinflusst wurde. Bei verhältnismässig niederer Temperatur entstand der Ketonalkohol, bei höherer das Keton. Erhitzen auf 130° während 8 Stunden verursachte die Eliminierung von 84,8% des gesamten Broms und das durch Krystallisation aus Alkohol erhaltene Produkt erwies sich als Ketol. Erhitzen auf 200° während 10 Stunden verursachte die Entfernung von 96,8% des gesamten Broms, und das umkrystallisierte Produkt war Pentadecylphenylketon.

Neben Ketol oder Keton wurde aber immer in der Mutterlauge ein niedrig schmelzender, bromhaltiger Körper erhalten, welcher sich bei Destillationsversuchen zersetzt und das Keton nebst einem Rückstand von verkohlten, teerartigen Produkten lieferte.

Diese eigentümliche Zersetzung beim Erhitzen führte zu Destillationsversuchen des Monobrompentadecylphenylketon selbst, denn es war möglich, um nicht zu sagen wahrscheinlich, dass die oben mehrfach erwähnten bromhaltigen Produkte mehr oder weniger unverändertes Bromketon enthielten, das sich durch Destillation zersetzt. Ich habe deshalb zunächst das Brompentadecylphenylketon selbst destilliert und die Zersetzungsprodukte untersucht.

Die Destillation von Monobrompentadecylphenylketon und die dabei eingetretene Zersetzung.

5 gr Bromketon wurden allmählich unter vermindertem Druck erhitzt (15 mm). Gegen 240° fing die Substanz an zu verkohlen, bei 250° trat Zersetzung ein unter starker Bromwasserstoffentwickelung. Gegen 275°—300° destillierte ein gelbes Oel über und erstarrte in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse. Ein schwarzer, verkohlter Teer blieb in dem Destillationskolben zurück. Die in der Vorlage erstarrte Masse ging bei nochmaliger Destillation unter 15 mm Druck bei 245°—251° über und stellte eine schwach gelbliche bromfreie Krystallmasse dar. Nach Krystallisation aus Alkohol schmolz dieselbe scharf bei 59° und erwies sich als Pentadecylphenylketon; mit Brom entwickelte sie bei 15°—20° Bromwasserstoff und gab ein Monobromsubstitutionsprodukt, das mit dem ursprünglich destillierten Bromketon ganz identisch war. Die Ausbeute an Pentadecylphenylketon betrug beinahe 2 gr. Wiederholungen dieses Versuchs ergaben dieselben Resultate.

Die Destillation des Monobrompentadecylphenylketons verläuft also genau wie diejenige jenes mehrfach erwähnten, niedrig schmelzenden, bromhaltigen Produktes, das bei der Einwirkung von Kalilauge auf das Bromketon erhalten wurde und zweifellos aus verunreinigtem Bromketon besteht. So wie die auch äusserlich unter ähnlichen Erscheinungen verlaufende Destillation des Triphenylbrommethan und Diphenylenphenylmethan liefert, gibt das Brompentadecylphenylketon Pentadecylphenylketon und einen verkohlten Rückstand. Möglicher Weise bildet sich intermediär das unbeständige ungesättigte Keton, welches sich bei weiterem Erhitzen polymerisiert und dann später unter Zersetzung das gesättigte Pentadecylphenylketon und einen verkohlten Rückstand liefert.

Zu dem Zwecke, diese unbeständige ungesättigte Verbindung zu isolieren, wurden noch einige Versuche ausgeführt, die Zersetzung des Bromketons allmählich und bei möglichst niedriger Temperatur zu bewirken.

4 gr Bromketon wurden sehr allmählich in einem Bade

von Woodschem Metall bei 15 mm erhitzt. Bei 240°—250° Badtemperatur trat Zersetzung ein und es erfolgte Bromwasserstoffentwickelung. Letztere hörte bald auf und damit wurde auch das Erhitzen eingestellt. Ein dicker schwarzer Teer war zurückgeblieben und erstarrte nach dem Erkalten. Derselbe war nur teilweise in heissem Alkohol löslich; die heiss filtrierte Lösung schied nach dem Erkalten bräunliche Krystallblätter aus, die nach mehrmaliger Umkrystallisation bei 58°—59° schmolzen und sich als Pentadecylphenylketon erwiesen.

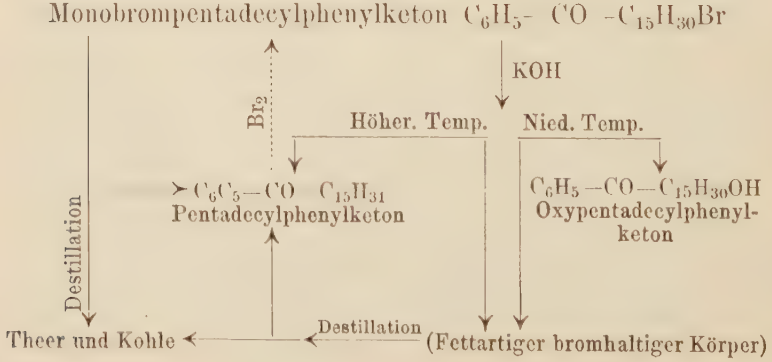
0,1512 gr gaben 0,1585 gr H_2O und 0,4645 gr CO_2.

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{31}$:		Gefunden:
H	11,39 %	11,63 %
C	83,54 „	83,78 „

Die Mutterlauge gab noch eine kleine Menge desselben Körpers in etwas weniger reinem Zustande. Die schwarze, teerartige, unlösliche Portion des Destillationsrückstandes schmolz nicht unterhalb 250° und konnte weder umkrystallisiert noch destilliert werden. Sie besteht zum Teil aus Kohle.

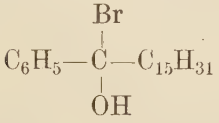
Diese Resultate deuten an, dass das Bromketon bei der Destillation direkt in das gesättigte Pentadecylphenylketon und verkohlte Produkte zerfällt, und dass auch intermediär kein ungesättigtes Keton gebildet wird.

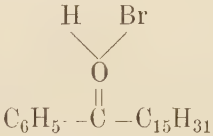
Der Uebersicht halber stelle ich die Zersetzungen und Umwandlungen, die das Monobrompentadecylphenylketon durch Erhitzen für sich und in Gegenwart von KOH erleidet, in folgendem Schema dar.



Betrachtungen über die Konstitution des Monobrompentadecylphenylketon.

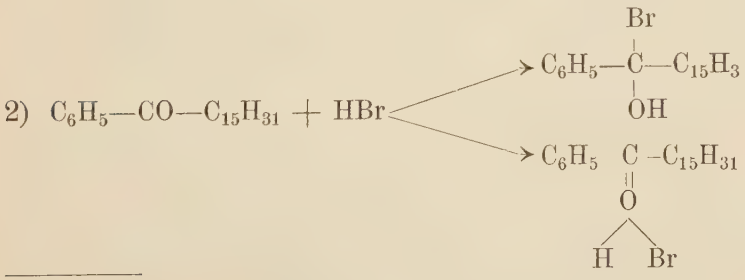
Während der obigen Versuche ging ich stets von der Annahme aus, dass die Stellung des Bromatoms im Bromketon in der aliphatischen Seitenkette zu suchen sei. Dass das Bromatom nicht an dem Benzolkern steht, ist bereits durch die vorhergehenden Versuche klar bewiesen. Es gibt jedoch noch zwei bis jetzt nicht beachtete Möglichkeiten betreffs der Stellung des Bromatom, welche beide die oben erwähnte eigentümliche Zersetzung leicht erklären würden. Sie sind in den folgenden Formeln ausgedrückt:

I. 

II. 

Formel II nimmt den Sauerstoff vierwertig an. Neuere Untersuchungen von Baeyers[1]) haben ja gezeigt, dass der Sauerstoff von Ketonderivaten und vielen anderen Verbindungen häufig vierwertig ist. Beide Formeln, sowohl I wie II, besitzen zwei Wasserstoffatome mehr als die bisher betrachtete $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br$. Da dieser Unterschied durch die Analyse kaum zu erkennen gewesen sein würde, schien mir a priori die Möglichkeit vorhanden, dass Körper von der dargelegten Konstitution aus dem Pentadecylphenylketon bei der Bromierung durch Anlagerung von Reaktionsbromwasserstoff entstanden sein könnten.

1) $C_6H_5—CO—C_{15}H_{31} + Br_2 = C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br + HBr$

2) 

1) v. Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2679 und 3612; 35, 1201.

Bei genauerem Zusehen konnte diese Annahme aber nicht aufrecht erhalten werden. Schon die eingehend beschriebenen Bromierungen hatten gezeigt, dass bei der Reaktion zwischen Molekularquantitäten Brom und Keton das Brom vollständig in Reaktion tritt und kein freies Halogen übrig bleibt. Es ist ferner klar, dass, wenn eine der Substanzen von der in der letzten Formel angedeuteten Konstitution entstanden wäre, mehr als die Hälfte des angewandten Broms in dem festen Reaktionsprodukt (welches ein Gemisch von Substanzen sein müsste) zurückbleiben, und weniger als die Hälfte des Halogens sich zu freiem Bromwasserstoff umsetzen würde.

An der Hand dieser Ueberlegung wurde nun durch Versuche scharf nachgewiesen, dass keine der Verbindungen von der vorgeschlagenen Konstitution bei der Bromierung des Pentadecylphenylketons unter den angegebenen Versuchsbedingungen entstanden sein könnte, weil

a) Bromwasserstoff sich mit dem Keton unter den bei der Bromierung innegehaltenen Bedingungen garnicht verbindet, und

b) eine quantitative Untersuchung der Reaktion zwischen äquimolekularen Mengen Keton und Brom zeigte, dass genau die Hälfte des angewendeten Broms als Bromwasserstoff entwickelt wurde, und die andere Hälfte in dem resultierenden Bromderivat gebunden ist, gemäss der Gleichung

$$C_6H_5—CO—C_{15}H_{31} + Br_2 = C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}Br + HBr.$$

Diese Versuche, welche hauptsächlich in der quantitativen Bestimmung des entwickelten Bromwasserstoffs mittelst Silbernitrat und in der Analyse des gebildeten Monobrompentadecylphenylketons bestand, näher zu beschreiben, wäre zu weitschweifig, darum möge hier nur die Ausführung des Resultats genügen.

Es bleibt demnach nur die von vorneherein angenommene Möglichkeit übrig, dass das Bromatom des Monobromketons in der aliphatischen Kette liegt. Was nun die genaue Stellung desselben in der Seitenkette betrifft, so ist höchst wahrscheinlich, dass es sich in α-Stellung zur Carbonylgruppe

befindet, da die Untersuchungen von Hoedt[1]) und von Stern[2]) bewiesen haben, dass bei den niedrigen Gliedern der fett-aromatischen Ketone ein eingeführtes Bromatom stets in die α-Stellung zur Carbonylgruppe tritt.

Dieses auch für das Brompentadecylphenylketon scharf zu beweisen, war mir leider nicht möglich, denn obschon das Bromatom ziemlich leicht gegen Hydroxyl austauschbar ist (was oben gezeigt), waren doch alle Versuche, die genaue Stellung der Hydroxylgruppe, und damit diejenige des Bromatoms, vermittelst Oxydation mit Chromsäure zu bestimmen, erfolglos.

Nachdem nun trotz vieler Bemühungen weder die Einwirkung von Kalilauge auf das Bromketon, noch blosse Destillation des letzteren zu einem ungesättigten Keton geführt hatten, dessen Verhalten bei der Oxydation die Stellung des Bromatoms exakt bewiesen haben würde, habe ich noch weitere Versuche, ein solches ungesättigtes Keton darzustellen, ausgeführt und zwar mit Chinolin. Ich hoffte, dass durch Erhitzen des Bromketons mit dieser tertiären Base Bromwasserstoff abgespalten werden und das ungesättigte Keton entstehen würde. Allein auch diese Versuche waren erfolglos; eine Reaktion trat zwar ein, aber das ölige Produkt enthielt nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser noch viel Brom und war nicht zu reinigen.

Versuche, das ungesättigte Keton vermittelst konzentrierter alkoholischer Natronlauge darzustellen, wurden nicht unternommen, weil die wohlbekannte Einwirkung dieses Reagens häufig unter Verschiebung der doppelten Bindung ungesättigter Verbindungen, besonders der hochmolekularen, vor sich geht[3]), wodurch alle davon abhängigen Schlüsse bezüglich der Konstitution des Bromketons wertlos gemacht würden. Sehr verdünnte alkoholische Natronlauge ersetzt aber das Bromatom durch Hydroxyl, wie folgende Versuche zeigen.

---

1) Hoedt, Dissert. Heidelberg 1901.
2) Stern, Dissert. Heidelberg 1902.
3) Vergl. Krafft und Seldis, Ber. 33, 3571.

Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Monobrompentadecylphenylketon.

0,5 gr Natrium wurde in 50 ccm 80% Alkohol gelöst, dazu 5 gr Monobrompentadecylphenylketon gegeben und die Mischung auf dem Wasserbade allmählich bis 70° erwärmt. Die Lösung wurde bald gelblich und Natriumbromid schied sich aus. Das Erhitzen wurde eine Stunde fortgesetzt, hierauf die Lösung vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert, eingeengt, der Rückstand mit heissem Wasser und dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und zuletzt in warmem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten kamen glänzende, fast farblose Krystallblätter heraus, die nach nochmaliger Umkrystallisation ganz frei von Brom waren. Der Schmelzpunkt lag bei 66°—69°. Mehrmalige Umkrystallisation der Substanz aus Alkohol verursachte keine Veränderung des Schmelzpunktes. Ich vermutete, dass der Körper nicht ganz reines Oxypentadecylphenylketon sei, das, wie oben erwähnt ist, in reinem Zustande bei 71,5°—72° schmilzt.

Die Verbrennung bestätigte diese Annahme.

0,1944 gr gaben 0,1942 gr H_2O und 0,5642 gr CO_2.

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}OH$		Gefunden:
H	10,84%	11,10%
C	79,52 „	79,18 „

Es gelang mir jedoch auch bei weiteren Krystallisationen nicht einen schärferen Schmelzpunkt zu erhalten.

Pentadecylparatolylketon.

$$CH_3—C_6H_4—CO—CH_2-(CH_2)_{13}—CH_3.$$

Dieses Keton, welches von Krafft[1]) schon beschrieben ist, wurde aus Palmitylchlorid und Toluol unter genau denselben Vorsichtsmassregeln dargestellt, die ich bei dem Pentadecylphenylketon angegeben habe. Die Ausbeute war beim Tolylketon befriedigender als die des Phenylketons und betrug ca. 65% der angewandten Palmitinsäure.

1) Krafft, Ber. 21, 2266.

Das Präperat zeigte einen Schmelzpunkt von 60° und siedete bei 262° unter 15 mm Druck, wie von Krafft angegeben und zeigte das Phänomen des Funkenlichts sehr deutlich.

Auch dieses Keton reagiert glatt mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und ergibt eine fast quantitative Ausbeute an Monobromderivat.

Monobrompentadecylparatolylketon.

$CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{30}Br$.

16,032 gr (1 Mol.) Pentadecylparatolylketon wurden in 200 gr Schwefelkohlenstoff gelöst und sehr allmählich tropfenweise mit einer Lösung von 7,75 gr (2 Atome) Brom in 100 gr Schwefelkohlenstoff versetzt. Wie schon bei der Bromierung des Pentadecylphenylketons beobachtet war, so tritt auch hier die Reaktion zwischen Keton und Brom nicht sofort ein, sondern es dauert eine kürzere oder längere Zeit, bevor eine sichtbare Einwirkung anfängt; sobald aber Reaktion einmal eingetreten ist, wird jeder nachherige kleine Zusatz an Brom sofort unter Bromwasserstoffentwickelung entfärbt. Eine weitere Untersuchung dieser eigentümlichen Erscheinung werde ich später in dieser Abhandlung beschreiben.

Nachdem alles Brom zugetropft war, was ca. drei Stunden in Anspruch nahm, wurde der Schwefelkohlenstoff durch Hindurchsaugen eines Luftstromes entfernt und der weisse krystallinische Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Bromketon stellte schneeweise glänzende Nadeln dar, die bei 69°—70° schmolzen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate.

I. 0,1842 gr gaben 0,1504 gr H_2O und 0,4540 gr CO_2.
II. 0,2446 gr „ 0,1162 gr AgBr.
III. 0,2263 gr „ 0,1074 gr AgBr.

Berechnet für $C_{23}H_{37}OBr$		Gefunden:		
		I.	II.	III.
H	9,05%	9,07%	—	—
C	67,48 „	67,22 „	—	—
Br	19,56 „	—	19,79%	19,74%

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist zu beachten, dass namentlich gegen Ende der Reaktion das Brom tropfenweise mit längeren Zwischenräumen der Ketonlösung zugegeben wird, da sonst erfahrungsgemäss das Produkt einen Ueberschuss an Brom zeigt, welches zweifellos von der Bildung kleiner Mengen eines Dibromkörpers herrührt, der nur schwierig durch Krystallisation entfernt werden kann. Einen Beleg hierfür gewährt folgende Analyse eines Bromketonpräparates, das bei einem Versuch, die Bromierung zu beschleunigen, erhalten war und nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol nur den Schmelzpunkt 64°—67° zeigte.

	Berechnet	Gefunden:
H	9,05%	9,15%
C	67,48 „	66,83 „
Br	19,56 „	20,80 „

Die Analyse zeigt, dass das Produkt keine reine Substanz war, sondern eine Mischung von Monobromketon mit einer höher bromierten Substanz.

Um die Bildung der letzteren zu vermeiden ist es zweckmässig, ca. 0,5% weniger Brom anzuwenden als die Theorie verlangt; das Produkt kann dann von dem kleinen Ueberschuss unveränderten Ketons leicht durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt werden.

Brompentadecylparatolylketon ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, weniger schwer in Aethylacetat, und leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und in heissem Alkohol oder Aceton. Es schmilzt bei 69°—70° zu einem farblosen Oel, das spezifisch schwerer ist als Wasser; die wieder erstarrte Masse erzeugt nicht das für das ursprüngliche Keton so charakteristische Funkenlicht. Selbst unter stark vermindertem Druck konnte das Bromketon nicht unverändert destilliert werden.

Oxypentadecylparatolylketon.

$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_5—CO—C_{15}H_{30}OH$

5 gr Bromketon wurden in 50 ccm heissem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 1 gr Natrium in 10 ccm

Weingeist gegossen. Die Mischung wurde während einer Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, worauf sie unter Abscheidung von Natriumbromid gelb wurde. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde eingeengt, der Rückstand mit heissem Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es kamen nach dem Erkalten farblose glänzende Blätter heraus, die nach mehrmaliger Umkrystallisation den Schmelzpunkt 69°—71° hatten. Die Verbrennung zeigte, dass das Bromatom durch Hydroxyl ersetzt war.

0,1598 gr gaben 0,1604 gr H_2O und 0,4684 gr CO_2

Berechnet für $CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{30}OH$		Gefunden:
H	10,98%	11,15%
C	79,76%	79,94%

Der Ketonalkohol war in Bezug auf Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln dem schon beschriebenen Oxypentadecylphenylketon sehr ähnlich; wie letztere löst auch er sich in konzentrierter Schwefelsäure mit einer schönen roten Farbe auf.

Pentadecylparatolylcarbinol.

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

Dieser hochmolekulare sekundäre Alkohol entsteht durch Reduktion einer feuchten ätherischen Lösung des Tolylketons mit Natrium.

20 gr des Ketons wurden in 200 ccm Aether gelöst und die Lösung auf 200 ccm zehnprozentige wässrige Natronlauge gegossen; hierauf wurden 30 gr Natrium in kleinen Scheiben allmählich während zweier Tage eingetragen, wobei die Temperatur der Mischung infolge zeitweisen Eintauchens des Kolbens in Eiswasser 15°—20° nicht überschritt. Alsdann wurde die Aetherlösung abgehoben, mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und zuletzt der Aether abgedampft. Der weisse Rückstand wurde fein gepulvert, mit kaltem Alkohol extrahiert, die Lösung vom

unveränderten Keton abfiltriert und in einer Kältemischung auf 18° abgekühlt. Der ausgeschiedene Brei wurde mit der Pumpe abgesaugt, nochmals mit kaltem Alkohol extrahiert und aus der Lösung durch Abkühlung wieder abgesondert. Zur weiteren Reinigung wurde der mit noch ein wenig eines niedriger schmelzenden Körpers verunreinigte Carbinol im luftverdünnten Raume destilliert und das Destillat nochmals aus Alkohol in der Kälte krystallisiert. Die so erhaltene Substanz erwies sich als reines Pentadecyltolylkarbinol. Der Schmelzpunkt lag bei 48°—49° und der Siedepunkt unter 16 mm bei 259° (corr.), unter 15 mm bei 257° (corr.). Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,1534 gr gaben 0,1662 H_2O und 0,4669 gr CO_2.

Berechnet für $C_{23}H_{40}O$	Gefunden:
H 12,05%	12,04%
C 83,13%	83,00%

Der Karbinol ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich bei gewöhnlicher Temperatur in allen organischen Lösungsmitteln. Bei langsamer Verdunstung seiner alkoholischen Lösung bleibt er in weissen glänzenden Krystallschuppen zurück. Er besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch (Unterschied vom Pentadecylphenylcarbinol, der geruchlos ist) und gibt kein Funkenlicht. Mit Essigsäureanhydrid reagiert er leicht, aber wegen der grossen Löslichkeit des Esters habe ich letzteren nicht in ganz reinem Zustande erhalten können.

Tridecylphenylketon.

$C_6H_5—CO—CH_2\ (CH_2)_{11}—CH_3$.

40 gr (1 Mol.) reine Myristinsäure wurden mit 31 gr (1 Mol.) Phosphorpentachlorid geschüttelt und während 12 Stunden ruhig sich selbst überlassen; alsdann wurde die ölige Mischung allmählich erwärmt, bis das Ganze ein homogenes Oel darstellte, das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert, das zurückgebliebene fast reine Myristylchlorid in 100 gr Benzol gelöst, und nach

und nach 100 gr Aluminiumchlorid hinzugefügt. Bald trat Reaktion ein und es wurden grosse Mengen Chlorwasserstoff entwickelt. Nach 12 Stunden wurde die Mischung sehr allmählich bis 70° erwärmt und einen Tag auf dieser Temperatur gehalten. Das so erhaltene Produkt wurde sodann mit Eiswasser versetzt, der Ueberschuss an Benzol auf dem Oelbade abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung noch beigemischter Aluminiumverbindungen mit verdünnter Salzsäure einige Stunden digeriert. Das so erhaltene schwarze, ölige Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten fest. Es wurde gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raume fraktioniert. Nachdem eine unbedeutende Menge Myristinsäure überdestilliert war, ging die Hauptportion bei 15 mm Druck zwischen 225° und 240° über. Letztere wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so grosse, schneeweisse, glänzende Blätter erhalten, die nach nochmaliger Umkrystallisation scharf bei 53,5° schmolzen und unter 15 mm Druck bei 230° (corr.) siedeten.

0,2050 gr gaben 0,2047 gr H_2O und 0,6290 gr CO_2.

Berechnet für $C_6H_5—CO—C_{13}H_{27} = C_{20}H_{32}O$		Gefunden:
H	11,11%	11,09%
C	83,33%	83,19%

Tridecylphenylketon ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt 53,5° ist fast genau derjenige der Myristinsäure selbst (53,7°). Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz erzeugt beim Zerbrechen intensives Funkenlicht. Mit Brom reagiert das Keton genau wie das Pentadecylphenyl- und Pentadecyltolylketon und gibt das entsprechende Monobromketon.

Monobromtridecylphenylketon.

$C_6H_5—CO—C_{13}H_{26}Br$.

1 Mol. des Tridecylphenylketons wurde in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Mol. Brom nach der oben schon ein-

gehend beschriebenen Methode bromiert. Wie bei den anderen höheren Ketonen dieser Reihe tritt erst nach einiger Zeit eine sichtbare Reaktion ein, die alsdann glatt zu Ende läuft. Der Rückstand wurde nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoff mehrmals aus Weingeist umkrystallisiert. Das reine Bromketon stellte lange, glänzend weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 46°—47° dar. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1706 gr gaben 0,1315 gr H_2O und 0,4104 CO_2
II. 0,2055 gr „ 0,1048 gr AgBr
III. 0,2324 gr „ 0,1194 gr AgBr

Berechnet für $C_{20}H_{31}OBr$		Gefunden:		
		I	II	III
H	8,44%	8,56%	—	—
C	65,39%	65,60%	—	—
Br	21,79%	—	21,70%	21,85%

Das Bromtridecylphenylketon löst sich schwer in Weingeist, ziemlich leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Aethylacetat, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Es schmilzt bei 46°—47° zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Erstarren kein Funkenlicht erzeugt.

Auch bei der Darstellung dieses Ketons ist es aus denselben Gründen wie beim Brompentadecyltolylketon zweckmässig, etwa 0,5% weniger als die berechnete Menge Brom anzuwenden.

Tridecylparatolylketon.

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{11}—CH_3.$$

50 gr (1 Mol.) Myristinsäure wurden durch 46 gr (1 Mol.) Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid verwandelt und letzteres nach dem Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorid im luftverdünnten Raume in 200 gr Toluol gelöst. Alsdann wurden 60 gr Aluminiumchlorid allmählich in die Lösung eingetragen, wobei dieselbe eine dunkelrote Farbe annahm und Chlorwasserstoff entwickelte. Nach einem Tage wurde das Reaktionsprodukt allmählich auf 70° erwärmt und zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten. Hierauf wurde

das Reaktionsprodukt mit Eiswasser versetzt, der Ueberschuss des Toluols abdestilliert, und der Rückstand mit warmer verdünnter Salzsäure digeriert. Die gewaschene und getrocknete Substanz wurde nun im luftverdünnten Raume fraktioniert. Die Hauptportion ging nach Entfernung eines kleinen aus Myristinsäure bestehenden Vorlaufs unter 15 mm bei 230°—245° über und wog 45 gr. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol stellte das Keton schöne, weisse, federartige Blätter dar, die scharf bei 55,5° schmolzen und bei 243° (corr.) unter 15 mm Druck siedeten.

0,2298 gr gaben 0,2332 gr H_2O und 0,7058 gr CO_2.

Berechnet für $C_{21}H_{34}O$	Gefunden:
H 11,25%	11,28%
C 83,41%	83,76%

Myristyltoluol ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und heissem Alkohol. Es gibt das Funkenlicht sehr schön. Die Konstitution des Ketons wurde durch Oxydation mit Salpetersäure bewiesen, wobei glatt Paratoluylsäure ohne Isomere entsteht.

Oxydation des Tridecylparatolylketons.

5 gr des Ketons wurden mit 50 ccm verdünnter Salpetersäure (sp. Gew. 1,12) während 15 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, das ölige Produkt gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raume destilliert. Zur Entfernung der gebildeten Fettsäuren wurde das Destillat in alkoholhaltigem Wasser gelöst und einige Stunden auf dem Wasserbade mit Baryumcarbonat digeriert. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abfiltriert, eingeengt und nochmals filtriert. Aus diesem Filtrat fiel dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein reichlicher Niederschlag von Paratoluylsäure, der abfiltriert, gewaschen und aus viel heissem alkoholhaltigem Wasser umkrystallisiert den Schmelzpunkt 178°—179° zeigte. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Silbersalz dargestellt

und analysiert, wobei 44,67 % Silber anstatt der berechneten 44,35 % gefunden wurden.

Dem Myristyltoluol kommt deshalb die Formel

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{11}—CH_3$$

zu, worin die grosse Myristylgruppe die Parastellung zur Methylgruppe besetzt.

Myristyltoluol reagiert leicht mit Hydroxylamin. Es ist mir aber nicht gelungen, das Oxim in ganz reinem Zustande zu erhalten.

1 Mol. des Ketons wurde mit 1 Mol. Natriumcarbonat und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in der schon beim Pentadecylphenylketoxim beschriebenen Weise erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefüllt und mehrmals aus Weingeist umkrystallisiert.

Die kleinen weissen Krystalle schmolzen zwischen 45° bis 50°. Durch eine fraktionierte Krystallisation isolierte ich ein Produkt vom Schmelzpunkt 47°—50°, das nach wiederholter Krystallisation seinen Schmelzpunkt nicht änderte.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2086 gr gaben 9,1 ccm feuchtes N bei 18,1° und 755,5 mm.

	Berechnet für	Gefunden:
$CH_3\ C_6H_4\ C\ C_{13}H_{27} = C_{21}H_{25}ON$		
	$\parallel$	
	NOH	
	N 4,41 %	4,99 %

Das Ketoxim schien demnach nicht ganz rein zu sein. Aber wiederholte Versuche, (Erhitzen des Ketons mit Hydroxylamin in verschiedenen Verhältnissen) den Körper in reinem Zustande und mit einem scharfen Schmelzpunkt darzustellen, misslangen.

Monobromtridecylparatolylketon.

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—C_{13}H_{26}Br.$$

6,857 gr (1 Molekül) Tridecylparatolylketon wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 3,585 gr (1 % weniger als 1 Mol.) Brom nach der schon beschriebenen Methode

bromiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das so leicht rein zu erhaltende Bromketon stellte weisse glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 60° bis 61° dar und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2088 gr gaben 0,1619 gr H_2O und 0,5065 CO_2.
II. 0,2082 gr „ 0,1034 gr AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{33}OBr$		Gefunden:	
		I.	II.
H	8,66 %	8,57 %	—
C	66,14 „	66,15 „	—
Br	21,00 „	—	21,13 %

Das Bromketon schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die spezifisch schwerer ist als Wasser; nach dem Erkalten gibt es beim Zerbrechen kein Funkenlicht. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und in heissem Alkohol oder Eisessig.

Pentadecylparaäthoxyphenylketon.

Dieses Keton wurde nach der Vorschrift von Krafft[1]) aus Palmitylchlorid und Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Zur Reinigung unterwarf ich das Produkt zunächst einer fraktionierten Destillation. Die Fraktion 280°—295° unter 15 mm Druck gab nach Krystallisation aus Alkohol das Keton in völlig reinem Zustande mit dem Schmelzpunkt 69°, wie er von Krafft schon angegeben ist. Es war unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Alkohol. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz zeigte beim Zerbrechen oder Zerstossen sehr deutliches Funkenlicht. Zur weiteren Charakterisierung des Ketons wurde das Oxim dargestellt.

1) Krafft, Ber. 21, 2266.

Pentadecylparaäthoxyphenylketoxim.

$$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_4—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

10 gr (1 Mol.) Pentadecylparaäthoxyphenylketon wurden in 400 ccm Alkohol gelöst, hierauf mit 2,35 gr (1 Mol.) wasserfreiem Natriumcarbonat und 4,25 gr (2 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid in der schon oben beschriebenen Weise versetzt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach 4 Stunden wurde noch eine Portion Alkali und Hydroxylaminhydrochlorid eingetragen, und die Mischung 4 Stunden erhitzt. Als jetzt eine herausgenommene Probe nach Ausfällen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol noch eine Beimischung von unverändertem Keton zeigte, wurde die Hauptmenge mit noch einer Portion Alkali und Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und das Erhitzen während 6 Stunden fortgesetzt. Dann wurde die Reaktionsmischung in kaltes Wasser gegossen, der weisse körnige Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in warmem Alkohol gelöst. Die Lösung wurde auf —10° abgekühlt, von einer kleinen Ausscheidung unveränderten Ketons durch Filtration getrennt, erwärmt und mit Wasser verdünnt. Nach dem Erkalten schied sich das Oxim in kleinen weissen Krystallen ab, die nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 62°—64° zeigten. Weitere Krystallisation änderte den Schmelzpunkt nicht.

I. 0,1705 gr gaben 0,1639 gr H_2O und 0,4820 CO_2.

II. 0,2147 gr gaben 70 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° und 755 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{41}O_2N$		Gefunden:	
		I.	II.
H	10,93%	10,68%	—
C	76,80 „	77,10 „	—
N	3,73 „	—	3,72%

Pentadecylparaäthoxyphenylketoxim ist unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Weingeist, leicht dagegen in starkem Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert es leicht und gibt eine Substanz, die nach Zersetzung mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol grosse, schneeweisse glänzende Blätter vom Schmelzpunkt 113,5° darstellte; die Substanz war sehr wahrscheinlich Palmitylparaäthoxyanilid, von der Formel $C_2H_5—O—C_6H_4NH—OC—C_{15}H_{31}$. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Heptadecylparaäthoxyphenylketon.

$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_4—CO—CH_2(CH_2)_{15}—CH_3$.

Käufliche Stearinsäure wurde so gut wie möglich durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt; die Fraktion 227°—233° (bei 15 mm) wurde alsdann durch Umkrystallisation aus starkem Alkohol von den letzten Spuren Palmitinsäure befreit. 82 gr (1 Mol.) der reinen Stearinsäure wurden mit 60 gr (1 Mol.) Phosphorpentachlorid in Stearinsäurechlorid umgewandelt, hierauf das entstandene Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in 100 gr Phenetol gelöst, und nach und nach mit 100 gr Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion war sehr heftig und musste durch Kühlung besänftigt werden. Nach drei Tagen wurde die Mischung allmählich auf 70° erwärmt und 12 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Alsdann wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser versetzt und einige Stunden mit verdünnter Salzsäure digeriert. Das resultierende schwarze Oel erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen Masse, die gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raume fraktioniert wurde. Nach Entfernung von etwas Stearinsäure, stieg das Thermometer rasch auf 290°; zwischen 290° und 305° (unter 15 mm Druck) ging das Hauptprodukt über und stellte eine gelbliche krystallinische Masse dar. Nach Umkrystallisation aus heissem Alkohol wurde das Keton ganz rein in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 73°—74° erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1629 gr gaben 0,1689 gr H_2O und 0,4814 gr CO_2.

Berechnet für $C_2H_5—O—C_6H_4—CO—C_{17}H_{35}$ = $C_{26}H_{34}O_2$	Gefunden:
H 11,34%	11,52%
C 80,41 „	80,60 „

Stearylphenetol ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Aethylacetat, sehr leicht in Chloroform und heissem Alkohol. Es erzeugt ein starkes Funkenlicht. Bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gab das Keton glatt die Paraäthoxybenzoesäure ohne Isomere, ein Beweis dafür, dass die Stearylgruppe in Parastellung zur Oxäthylgruppe steht.

Oxydation des Heptadecylparaäthoxyphenylketon.

7 gr des Ketons wurden am Rückflusskühler mit 50 ccm verdünnter Salpetersäure, vom sp. Gew. 1,12, 15 Stunden erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt. Das ölige Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und zur Entfernung von etwa beigemischtem unverändertem Keton im luftverdünnten Raume destilliert. Um die entstandenen Fettsäuren aus dem Destillat zu entfernen, wurde letzteres in alkoholhaltigem Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat auf dem Wasserbade digeriert, nach dem Erkalten von den unlöslichen Baryumsalzen befreit und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es fiel ein reichlicher Niederschlag von Paraäthoxybenzoesäure, der abfiltriert und aus viel heissem, etwas alkoholhaltigem, Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltene Säure schmolz bei 193°—194°; zur weiteren Charakterisierung wurde eine Verbrennung ausgeführt:

0,1822 gr gaben 0,1013 gr H_2O und 0,4327 gr CO_2.

Berechnet für $C_2H_5—O—C_6H_4—COOH$	Gefunden:
H 6,02%	6,17%
C 65,06 „	64,77 „

Das oben beschriebene Stearylphenetol ist deshalb Heptadecylparaäthoxyphenylketon von der Formel

$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_7—CO—CH_2—(CH_2)_{15}—CH_3$.

Benzoylphenetol.

$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_4—CO—C_6H_4.$

Es ist schon in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt worden, dass Pentadecylparaäthoxyphenylketon und Paraäthoxybenzophenon eine Ausnahme von der oben angeführten Regel bilden, welche die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte zwischen Pentadecylphenyl- und Diphenyl-Derivaten behandelt. Für das Pentadecylparaäthoxyphenylketon fand auch ich, wie oben gezeigt ist, den Schmelzpunkt 69°. Es schien mir ferner wünschenswert, den Schmelzpunkt des Paraäthoxybenzophenon, der von Gattermann[1]) auf 38°—39° angegeben ist, zu bestätigen.

Ich habe deshalb das Paraäthoxybenzophenon nach der Vorschrift von Gattermann aus gleichen Teilen Benzoylchlorid und Phenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Das mit Wasser versetzte rohe Produkt wurde im luftverdünnten Raume fraktioniert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Ich habe es vorteilhaft gefunden, die Substanz in wenig Alkohol zu lösen, und allmählich bis —10° in einer Kältemischung abzukühlen. Auf diese Weise schied sich das Keton in schönen, glänzenden, schneeweisen Krystallschuppen ab, die, genau wie von Klages[2]) angegeben ist, bei 242° unter 40 mm Druck siedeten und bei 43,5°—44,5° schmolzen, also wenig höher, wie Gattermann beobachtet hat. Benzoylphenetol löst sich bei 20° leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin; schwer löslich ist es in Alkohol bei —10°. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine schöne gelbe Färbung.

Versuche über den Einfluss der Konzentration, der Temperatur und der Belichtung auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zwischen Pentadecylparatolylketon und Brom.

Wie bereits oben erwähnt ist, wird eine mit wenigen Tropfen Brom versetzte Schwefelkohlenstofflösung des Pen-

1) Gattermann, Ber. 23, 1206.
2) Klages und Allendorf, Ber. 31, 1001.

tadecylparatolylketons nicht sogleich entfärbt, sondern bleibt eine Zeit lang scheinbar unverändert, alsdann aber tritt fast augenblicklich Entfärbung ein. Da ich bald bemerkte dass diese Zeitdauer bis zum sichtbaren Eintritt der Reaktion — gekennzeichnet durch die plötzliche Entfärbung — nicht immer dieselbe war, sondern mit den Versuchsbedingungen variierte, suchte ich die Faktoren zu ermitteln, von welchen sie beeinflusst wird.

Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass, ceteris paribus, diese Zeitdauer bis zur Entfärbung in erster Linie abhängig ist von der Konzentration der Ketonlösung.

Verschiedene Mengen des Ketons wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, jede Lösung bei 10 ccm verdünnt und mit gleichen Mengen Brom versetzt. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluss der Konzentration auf die Zeitdauer bis zum scheinbaren Reaktionseintritt.

	gr Keton in 10 ccm	Zeit in Sekunden
1	1,612	30
2	0,942	85
3	0,592	180
4	0,538	200
5	0,460	225
6	0,370	285
7	0,280	600
8	0,140	1500

Wie ersichtlich nimmt mit zunehmender Verdünnung die zum sichtbaren Reaktionseintritt erforderliche Zeit zu. Vergleichende Versuche ergaben Resultate, welche mit einander gut übereinstimmten.

Alsdann wurde der Einfluss der Temperatur bestimmt, indem Schwefelkohlenstofflösungen des Ketons von gleichen Konzentrationen bei verschiedener Temperatur mit gleichen Mengen Brom versetzt wurden. Es ergab sich, dass eine Temperaturerhöhung einen beschleunigenden Einfluss auf die Reaktion ausübt.

Auch die Intensität der Belichtung durch Sonnenstrahlen übt einen bedeutenden Einfluss auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion aus.

Eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons wurde mit zwei Tropfen Brom versetzt und die rote Flüssigkeit rasch in zwei gleiche Portionen geteilt; die eine wurde unter einer Glasglocke dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, während die andere nebenan in diffusem Lichte sich befand. Erstere entfärbte sich nach 120 Sekunden, Letztere erst nach 230 Sekunden. Ein Temperaturunterschied der beiden Lösungen war nicht wahrzunehmen. Andere Versuche ergaben ähnliche Resultate.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass, nachdem die Reaktion zwischen Keton und Brom einmal angefangen hat, die Bromierung schnell und glatt zu Ende läuft.

Eine Lösung des Ketons mit 3 Tropfen Brom versetzt, brauchte 45 Sekunden bis Beginn der Entfärbung und bei einer Wiederholung des Versuchs 48 Sekunden; jede der beiden Lösungen entfärbte sich aber nach weiterem Zusatz von Brom fast momentan.

Mit einigen Tropfen einer solchen Lösung wurde eine gleich konzentrierte frische Ketonlösung geimpft, und diese Mischung reagierte jetzt mit Brom fast augenblicklich. Es muss also angenommen werden, dass die zugefügte Lösung eine katalytische Einwirkung ausgeübt hat, und da in dieser Lösung nur Produkte der Reaktion selbst gegenwärtig waren, konnte die Einwirkung nur eine autokatalytische sein. Wie oben gezeigt ist, bestehen die Produkte der Reaktion aus Monobromketon und Bromwasserstoff. Die folgenden Versuche zeigen nun, dass der Bromwasserstoff und nicht das Bromketon die Rolle des Katalysators spielt.

Eine Schwefelkohlenstofflösung des Pentadecylparatolylketons wurde in drei gleiche Portionen geteilt. Die erste, mit drei Tropfen Brom (aus einer Capillarröhre gemessen) versetzt, brauchte 45 Sekunden bis zur Entfärbung; die zweite Portion mit etwas reinem Monobrompentadecylparatolylketon und alsdann mit drei Tropfen Brom versetzt, zeigte keine beschleunigte Entfärbung; die dritte aber, die mit

etwas Bromwasserstoffgas und dann mit Brom wie oben versetzt wurde, entfärbte sich fast augenblicklich. Bei Wiederholungen der Versuche traten stets dieselben Erscheinungen zu Tage.

Es liegt also in dieser Reaktion zwischen Pentadecylparatolylketon und Brom eine Autokatalyse vor, wobei Bromwasserstoff, eines der Produkte der Reaktion, die Rolle des Katalysators spielt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint auch messbar zu sein, und ich hoffe später Gelegenheit zu haben, eine genaue Untersuchung dieser interessanten Reaktion auszuführen.

Zusammenfassung.

Zum Schluss sei es mir gestattet, eine kurze Uebersicht der gewonnenen Resultate und eine tabellarische Zusammenstellung der im Laufe dieser Untersuchungen von mir dargestellten neuen Verbindungen zu geben.

In dem Diphenylmethan und seinen stickstoffreien Derivaten kann ein Phenylrest durch eine normale offene Kette von fünfzehn Kohlenstoffatomen ersetzt werden, ohne dass eine wesentliche Aenderung des Schmelzpunktes erfolgt.

Die höheren fettaromatischen Ketone lassen sich leicht zu sekundären Alkoholen reduzieren, wenn ihre feuchten Aetherlösungen bei niederer Temperatur mit Natrium versetzt werden. So sind dargestellt die hochmolekularen Carbinole

Pentadecylphenylcarbinol

$$C_6H_5-CHOH-CH_2-(CH_2)_{13}-CH$$

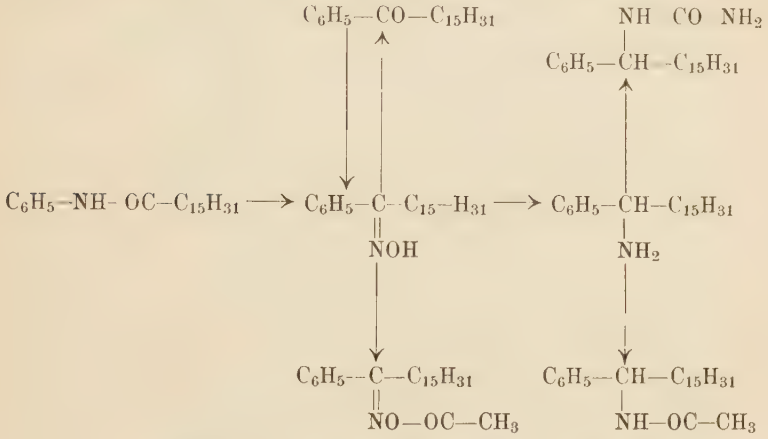
und

Pentadecylparatolylcarbinol

$$CH_3-C_6H_4-CHOH-CH_2-(CH_2)_{13}-CH_3,$$

welche gut krystallisieren und im luftverdünnten Raume unzersetzt destillierbar sind.

Pentadecylphenylketon gibt mit Hydroxylamin eine fast quantitative Ausbeute eines Oxims ohne Isomere. Das Oxim liefert durch Hydrolyse wieder das Keton zurück, ferner mit Essigsäureanhydrid leicht den Essigester und durch Reduktion das entsprechende primäre Amin, während durch Phosphorpentachlorid eine glatte Umlagerung zu Palmitylanilid stattfindet. Das Amin reagiert leicht mit Kaliumcyanat und Essigsäureanhydrid. Die Umwandlung der neuen Stickstoffverbindungen sind in folgendem Schema veranschaulicht.



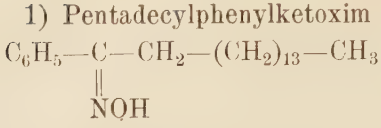
Die höheren fettaromatischen Ketone reagieren leicht mit Brom und liefern Monobromketone, bei denen das Bromatom sich in der Alphylgruppe befindet, und sich durch Hydroxyl leicht ersetzen lässt.

Die Bromketone werden durch Erhitzen (entweder für sich oder mit wässriger Kalilauge) unter tiefgehender Zersetzung und Verkohlung teilweise zum ursprünglichen Keton reduziert. Ungesättigte Ketone, die aus den niederen Bromketonen leicht darzustellen sind, konnten bei den höheren fettaromatischen Ketonen nicht erhalten werden.

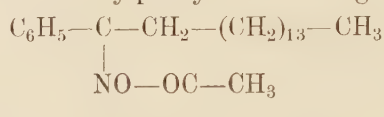
Die Einwirkung von Brom auf die höheren Ketone ist eine autokatalytische Reaktion, wobei Bromwasserstoff, eines der Reaktionsprodukte, die Rolle des Katalysators spielt.

Neue Verbindungen.

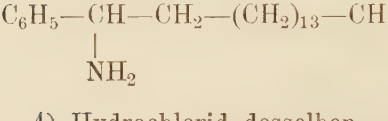
1) Pentadecylphenylketoxim



2) Pentadecylphenylketoximessigester

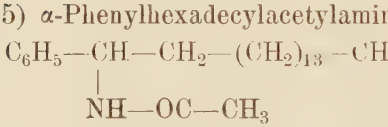


3) α-Phenylhexadecylamin

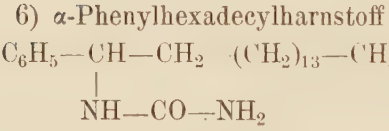


4) Hydrochlorid desselben.

5) α-Phenylhexadecylacetylamin.

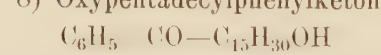


6) α-Phenylhexadecylharnstoff

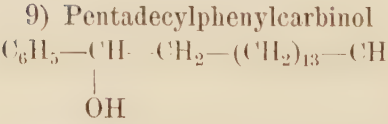


7) Monobrompentadecylphenylketon

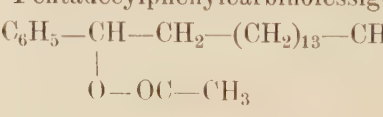
8) Oxypentadecylphenylketon



9) Pentadecylphenylcarbinol



10) Pentadecylphenylcarbinolessigester



11) Monobrompentadecylparatolylketon

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{30}Br$$

12) Oxypentadecylparatolylketon

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—C_{15}H_{30}OH$$

13) Pentadecylparatolylcarbinol

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

14) Pentadecylparaäthoxyphenylketoxim

$$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_4—\underset{\displaystyle NOH}{\underset{|}{C}}—CH_2—(CH_2)_{13}—CH_3$$

15) Heptadecylparaäthoxyphenylketon

$$1\text{-}4\text{-}C_2H_5—O—C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{15}—CH_3$$

16) Tridecylphenylketon

$$C_6H_5—CO—CH_2—(CH_2)_{11}—CH_3$$

17) Monobromtridecylphenylketon.

$$C_6H_5—CO—C_{13}H_{26}Br$$

18) Tridecylparatolylketon

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—CH_2—(CH_2)_{11}—CH_3$$

19) Tridecylparatolylketoxim

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}—CH_2—(CH_2)_{11}—CH_3$$

20) Monobromtridecylparatolylketon

$$1\text{-}4\text{-}CH_3—C_6H_4—CO—C_{13}H_{26}Br$$

Lebenslauf.

Am 16. Januar 1876 als Sohn des Rechtsanwalts Dr. Arnold Green in Providence, Rhode Island, (United States) geboren, protestantischer Konfession, besuchte ich, Erik Hastings Green, daselbst zuerst die Berkeley School zu Providence, später von 1888 bis 1893 die English and Classical School (jetzt University School benannt) und erhielt nach Bestehen der vorgeschriebenen Examina das Abiturientenzeugnis dieser Schule. Sodann wurde ich an der Brown University zu Providence immatrikuliert, wo ich mich besonders mit dem Studium der klassischen Sprachen, Mathematik, Philosophie und Naturwissenschaften beschäftigte. Nach Vollendung der vorgeschriebenen Kurse und bestandenem Examen in obigen Fächern, erhielt ich im Juni 1898 das Diplom eines Baccalaureus in Artibus. Während der folgenden Jahre setzte ich das Studium der Naturwissenschaften an jener Universität fort und bekam im Juni 1899 nach bestandenem Examen den Grad „Magister in Artibus". Von September 1899 bis Juni 1901 besuchte ich das Massachusetts Institute of Technology zu Boston, wo ich Chemie und Metallurgie studierte und die vorgeschriebenen Examina bestand. An dieser Hochschule führte ich zwei Untersuchungen aus, die unter den Titeln „Some New Derivatives of Secondary Butyl Alcohol",[1]) und „The Condensation of Carbontetrachloride with Halogen Derivatives of Benzene by means of Aluminium Chloride in the Friedel-Crafts Reaction",[2]) veröffentlicht sind. Während der Sommerferien 1900 und 1901 arbeitete ich in dem biologischen Laboratorium der

1) Norris and Green: Amer. chem. Journ. 26, 292—318.
2) Norris and Green: Amer. chem. Journ. 26, 492.

United States Fish Commission zu Woods Hole; die Resultate dieser Arbeit sind in drei Abhandlungen veröffentlicht unter den Titeln: „The Chemical Composition of the Subdermal Connective Tissue of the Ocean Sunfish“ [1]); „The Organic Constituents of the Scales of Fish“ [2]); „Icthylepidin in den Schuppen amerikanischer Fische“ [3]). Von Anfang des Wintersemesters 1901/02 bis Ende des Wintersemesters 1902/03 besuchte ich die Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg.

Während meiner Studienzeit hatte ich Gelegenheit die Vorlesungen und Uebungen der nachstehenden Professoren und Dozenten zu besuchen:

In Brown University zu Providence: Appleton, Ashton, Blake, Bumpus, Bailey, Clarke, Calder, Crowell, Davis, Everett, Greene, Gorham, Lamont, Langdon, Manning, Munro, Poland, Palmer, Sears, Tower.

In Boston: Gill, Hofman, Noyels, Norris, Smith, Thorpe, Whitney.

In Heidelberg: Curtius, Quincke, Bütschli, Krafft, Schuberg, Knoevenagel, Salomon, Stollé.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

---

1) Green: Bulletin of United Staates Fish Commission 1900.
2) Green and Tower: Bull. U. S. Fish Commission 1901.
3) Green and Tower: Ztschr. f. physiolog. Chemie, 35, 196—200.